

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor (es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM AMBIENTES RASOS, APÓS SIMULAÇÃO DE UM DERRAME DE PETRÓLEO

Everton Madeira Pederzoli¹, Lice Fronza¹, Michel Gandra¹, Pedro José Sanches Filho², Maria Regina Alves Rodrigues³, Maria Isabel Machado¹

¹ Fundação Universidade Federal do Rio Grande, PRH-27 FURG-ANP/MCT, Av. Itália, km 8, CEP 962001-900, Cx. Postal 474, Rio Grande-RS,

everton_pederzoli@yahoo.com.br, lice@riogrande-rs.com.br, isabel@log.furg.br

² Centro Federal de Educação Tecnológica-RS, Tecnologia Ambiental, Pelotas-RS

³ Universidade Federal de Pelotas, IQG/DQO, Campus Universitário, Capão do Leão-RS

Resumo – Os ambientes marinhos estão constantemente sobre o risco da ocorrência de derrames de petróleo.

No momento em que entra em contato com o meio ambiente, o petróleo fica exposto a uma infinidade de processos de intemperização, que transformam seus componentes em outros, com características físicas e químicas diferentes daquelas originais. As moléculas de menor peso sofrem, durante as primeiras horas, um processo de evaporação e dissolução, que reduz seu impacto sobre a comunidade de organismos e ambiente aquático. No sedimento este processo é diferente e os compostos mais leves persistem por mais tempo. Este trabalho realizou a análise do comportamento dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento, verificando a variação nas suas concentrações durante a permanência em ambientes rasos, após simulação de um derrame de petróleo. Foram utilizados quatro recipientes com capacidade de 20 litros; cada um recebeu aproximadamente meio litro de petróleo previamente intemperizado e foi submetido a um diferente tempo de permanência. As amostras foram extraídas em Soxhlet, concentradas em evaporador rotativo e submetidas ao *cleanup*, com a finalidade de separar a fração de hidrocarbonetos alifáticos dos demais compostos. Os hidrocarbonetos foram posteriormente determinados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama.

Palavras-Chave: hidrocarbonetos alifáticos; intemperismo; ambientes rasos; sedimento.

Abstract – Marine environments are constantly under the risk of oil spilling. From the moment they get in contact with the environment, it get exposed to an infinite number of weathering processes, which immediately begin to change them into substances with different physical and chemical characteristics from those original characteristics. The light-weight molecules undergo a strong evaporation and dissolution process during the first 24 and 48 hours. That reduces the impact on the organisms' community as well as on the aquatic environment. However that effect is slower in sediments, where even the slight composites persist for more time. This experiment carried out on the analysis of the behavior of the aliphatic hydrocarbons in sediment, verifying the variation on their concentrations during its permanence in shallow environments, after the simulation of oil spill. Four twenty liter recipients had been used, each one received approximately half a liter of crude oil previously weathering and were submitted to different times of exposure. The samples had been Soxhlet extracted, were concentrated in rotatory evaporator and then submitted to a cleanup on purpose to separate the fraction of aliphatic hydrocarbons from the others composites. Later the hydrocarbons had been determined by gas chromatography with flame ionization detector.

Keywords: aliphatic hydrocarbons, weathering, shallow environments, sediment.

1. Introdução

O petróleo é uma mistura complexa, viscosa e mais leve que a água, constituída predominantemente de compostos orgânicos, podendo conter até 98% de hidrocarbonetos. Uma definição precisa da composição do petróleo é impossível, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais, sua composição depende da idade do óleo, das condições do local de sua formação entre outros (Tissot e Welt, 1984; Kennish, 1996; EPA, 2005).

Em todo mundo são produzidas mais de 10 bilhões de toneladas por ano de petróleo e estima-se que 0,6% deste terminem poluindo os oceanos. No Brasil, entre 1998 e 2001, foram registrados 99 acidentes com 32 mortes. Na Baía de Guanabara foram derramados um milhão de litros de óleo, no Rio Iguaçu mais de quatro milhões de litros e, outros derrames de menores proporções aconteceram, por exemplo, em Tramandai/RS, Paranaguá/PR e São Sebastião/SP. Esta lista de desastres culminou com o acidente ocorrido em 2001, na Bacia de Campos, com a plataforma P-36. (Martins, 2005).

A região onde está localizada a cidade do Rio Grande, no estado do Rio Grande do Sul, caracteriza-se por um constante movimento de navios em sua costa pela presença do segundo porto em movimentação de cargas no país (Jornal Diário Popular, Pelotas, 02.03.2005), inclusive com a circulação de petroleiros que abastecem a refinaria de petróleo da cidade, e empresas de armazenamento de petróleo e derivados, existindo assim grande possibilidade da ocorrência de acidentes mais graves que podem prejudicar a economia da região, que é baseada na indústria pesqueira. No caso de um acidente envolvendo petróleo ou seus derivados, torna-se necessário um estudo que forneça dados de quanto tempo o ambiente precisa para transformar estas substâncias em outras menos nocivas.

Uma vez derramado no mar, o óleo imediatamente sofre alterações da sua composição original, devido a uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos chamados conjuntamente de intemperismo. Este se inicia imediatamente após o derrame e se processa a taxas variáveis dependendo do tipo de óleo e condições ambientais. A taxa do processo não é constante, sendo mais efetiva nos períodos iniciais de um derrame, onde ocorrem os processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução, enquanto a longo-prazo ocorrem oxidação, sedimentação e biodegradação (Cetesb, 2003). Kennish (1996), afirma que as moléculas de menor peso molecular sofrem, durante as primeiras 24 e 48 horas, um forte processo de evaporação e dissolução e que esse fato produz uma importante mudança na composição do óleo, reduzindo o impacto na comunidade de organismos e no ambiente aquático. Segundo Bicego (1988), a degradação do óleo é bem mais lenta no sedimento, quando comparado com a água, inclusive os compostos mais leves persistem mais tempo no sedimento.

Este experimento foi desenvolvido com a finalidade de realizar em laboratório uma análise do comportamento dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento, através da verificação da variação de suas concentrações durante permanência em ambientes rasos após simulação de um derrame de petróleo.

Ressalta-se que este trabalho estudará a variação da concentração dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento de um ambiente raso, portanto não se pode afirmar que seus resultados não estarão relacionados diretamente à degradação dos compostos propriamente dita, pois esta se dá em um período mais prolongado que o deste estudo.

2. Metodologia

Para a simulação do derrame de petróleo foram utilizados quatro aquários com 28,5 cm de comprimento, 28,5 cm de largura e 25 cm de altura, totalizando um volume de 20 litros, conforme apresentado na Figura 1. Cada aquário foi preenchido com aproximadamente metade do volume com sedimento e uma coluna de água marinha de 5 cm, substratos provenientes da praia do Cassino, região costeira da cidade do Rio Grande.

O petróleo foi previamente intemperizado durante 24 horas com a finalidade de reproduzir o tempo de sua permanência no mar em eventos reais, o que varia entre 2 e 24 horas antes de atingir as praias (Milanelli, 1994). Cada aquário recebeu 574,8 mL de petróleo e foi submetido a um diferente tempo de exposição: 5h, 24h e 48h, além do tempo zero, que serviu como referência.

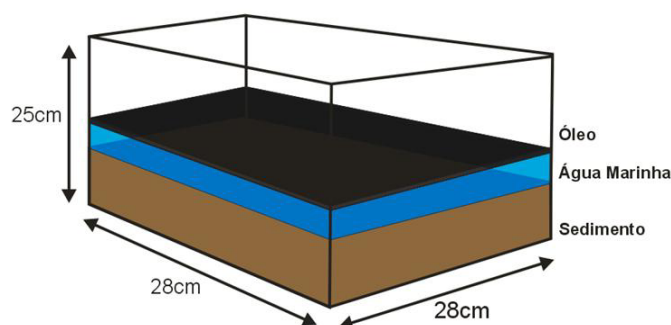


Figura 1. Esquema do experimento.

A coleta das amostras de sedimento foi realizada de modo que representasse todo o aquário com a utilização de uma colher de alumínio, livre de hidrocarbonetos. As amostras foram acondicionadas em bandejas de alumínio, previamente limpas e calcinadas em forno mufla a 400°C durante 4 horas a fim de garantir a não contaminação por compostos orgânicos, sendo mantidas sob refrigeração até o momento da extração.

2.1. Extração e Análise dos hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos foram extraídos no Laboratório de Oceanografia Geológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande, e as leituras cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química e Geociências da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

As amostras foram extraídas durante 8 horas com ciclos de aproximadamente cinco refluxos por hora em um extrator do tipo Soxhlet, utilizando uma mistura de 50% Diclorometano e 50% n-Hexano juntamente com pequenas lâminas de cobre, a fim de eliminarem-se possíveis interferentes sulfonados. Como padrão de extração fez-se uso do hexadeceno. Os extratos foram concentrados em evaporador rotativo até um volume aproximado de 1 ml e então submetidos a um cleanup, com a finalidade de separar a fração de hidrocarbonetos alifáticos dos demais compostos (USEPA 1991). O padrão cromatográfico utilizado foi uma mistura contendo 23 compostos alifáticos (C8 a C40), com carbonos pares e ímpares de C8 a C20 e, a partir deste, somente os carbonos pares.

Os hidrocarbonetos foram posteriormente determinados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID), Shimadzu GC-17[®], utilizando uma coluna cromatográfica DB-5 (5% fenil, 95% metilsiloxano, 25m x 0,25mm I.D., 0,25 µ de espessura do filme). Os hidrocarbonetos foram identificados e quantificados por comparação com o tempo de retenção do padrão cromatográfico submetido à análise via GC/FID, nas mesmas condições das amostras.

Foram feitas injeções de 1µL, dos extratos, utilizando uma rampa de aquecimento de 40°C-1min → 20°C/mim → 60°C → 5°C/mim → 290°C-5min → 10°C/mim → 300°C-10min, com um split de 1:50.

3. Resultados e Discussão

A recuperação do padrão de extração obtida variou entre 30 a 47%. Estes valores foram utilizados para recalculas as áreas, proporcionando uma equivalência a 100% de extração, evitando-se assim a influência da diferença nas extrações sobre os resultados. Na análise do padrão cromatográfico não foram detectados os compostos com 38 e 40 carbonos.

Nos cromatogramas foram detectados compostos no intervalo entre C13 e C36, não se detectando os compostos de cadeias menores provavelmente devido ao processo de intemperização prévia.

A Figura 2 infere a presença de compostos com número ímpar de carbonos entre os tempos de 35 e 60 minutos de retenção, os quais não puderam ser qualificados devido ao fato de estarem ausentes no padrão cromatográfico utilizado.

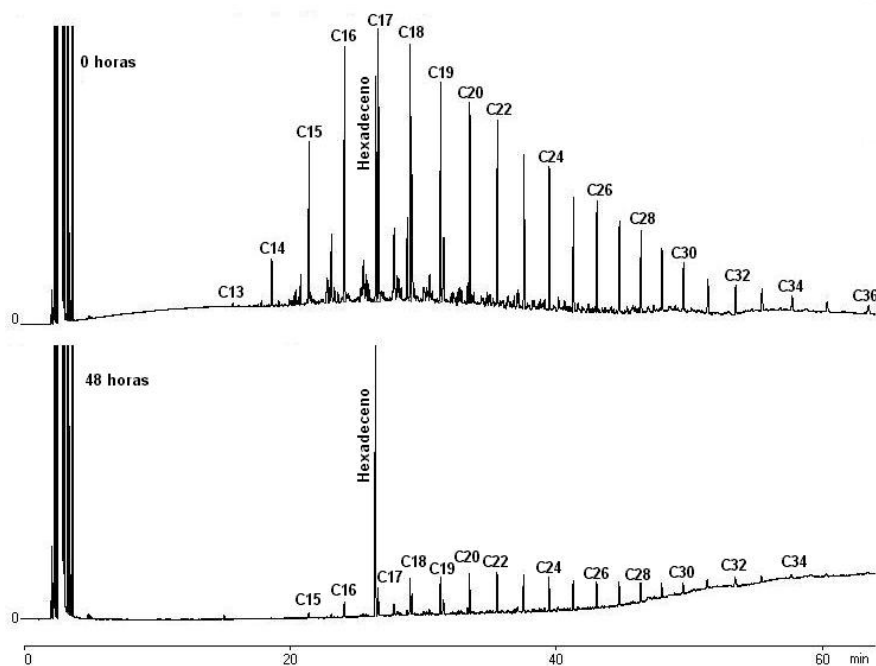


Figura 2. Cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nas amostras dos tempos zero e 48 horas.

Através desta mesma figura pode-se observar que as alturas dos picos diminuíram com o tempo das amostragens, indicando que a concentração dos compostos também diminuiu, uma vez que a área do pico está diretamente relacionada a este fator. Este decaimento das concentrações também é confirmado através da variação do somatório dos hidrocarbonetos estudados. Considerou-se a concentração obtida no tempo zero equivalente a 100%. Para 5 horas após a chegada a um local raso observa-se um decaimento de 61,52% dos hidrocarbonetos, após 24 horas, este decaimento atingiu 77,13%, chegando a totalizar uma redução de 89% destes compostos após 48 horas da chegada ao local.

Utilizando-se o mesmo critério frente cada composto observa-se na Figura 3 que todos eles tiveram o mesmo comportamento de redução na concentração em relação ao tempo. Esta redução mostrou-se mais efetiva nas primeiras cinco horas, com decaimento maior que 50%. Os compostos de C13 a C16, apresentaram as quedas mais bruscas, sendo que o C13 já não foi mais detectado a partir de 5 horas e o C14 mostrou-se ausente em 48 horas. Os compostos de cadeias mais longas (C17 a C24) apresentaram decaimento muito semelhante independentemente do número de carbonos, com exceção para o C18, apenas nas primeiras 5 horas, onde apresentou uma redução mais efetiva, acima de 70%. Já os compostos mais pesados como o C26 e C28 apresentam uma redução menos efetiva no tempo 24 horas, porém nas 48 horas eles chegam a atingir um decaimento equivalente aos outros compostos de cadeias grandes.

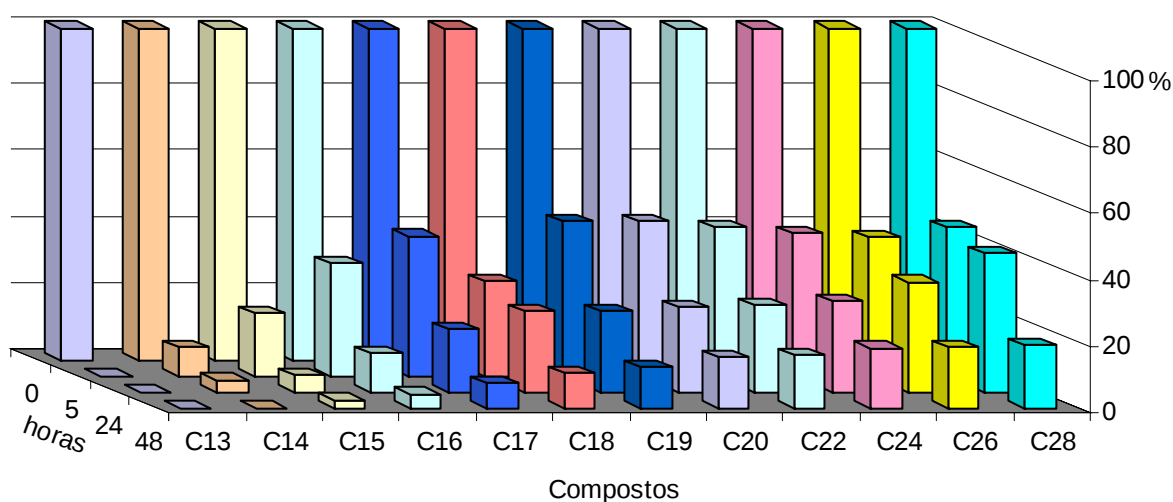


Figura 3. Redução na concentração dos hidrocarbonetos alifáticos observada nas primeiras 48 horas após a chegada de um derrame a um local raso.

3. Conclusões

Os compostos de menores cadeias de carbono (C8-C12) foram perdidos no período de intemperização prévia.

Observou-se um maior decaimento na concentração dos compostos de tamanho intermediário, de C13 a C16, demonstrando maior suscetibilidade aos processos de intemperização. Com relação aos compostos de cadeias carbônicas maiores (C17 a C28) o decaimento apresentou-se muito semelhante e provavelmente eles respondam da mesma forma aos processos de intemperização sofridos, independentemente do seu tamanho.

Este ambiente raso do experimento foi capaz de, em apenas 5 horas, reduzir em mais da metade a concentração dos hidrocarbonetos alifáticos que ali chegam e depositam-se no sedimento, caracterizando-se como um ambiente que propiciou maiores efeitos sinérgicos entre os processos intempéricos.

4. Agradecimentos

Ao PRH-027 FURG-ANP/MCT, ao Laboratório de Oceanografia Geológica e ao Laboratório de Bentos (FURG), ao Técnico Marcos do Laboratório de Cromatografia/DQO/IQG/UFPe e a Priscila (Curso de Tecnologia Ambiental – CEFET-RS).

5. Referências

- BÍCEGO, M.C. Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do Petróleo no ambiente marinho. Editora Resenha Tributária. USP/IO, São Paulo. 156p, 1988. Dissertação de Mestrado.
- CETESB. Derrames de óleo no mar: aspectos preventivos e corretivos. São Paulo-SP. p 299, 2003.

- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, p. 699, 1984.
- KENNISH, M.J. Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL. P. 524, 1996.
- MILANELLI, J.C.C. Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto Ocenográfico. USP. São Paulo, SP, p. 103, 1994.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, p. 699, 1984.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 1991, Proposed Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria Division, Washington, D.C. 20460. 83 p., 2005.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2005. EPA Oil Spill Program Overview. Disponível em <<http://www.epa.gov/oilspill/>>. Acesso em 05 abr. 2005.