

DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO EM AMBIENTE ESTUARINO DA LAGOA DOS PATOS ATRAVÉS DE UM DERRAME INDUZIDO

Oliveira,D.S.¹.(Fundação Universidade Federal do Rio Grande) ; Baisch, P.R.M.². (Fundação Universidade Federal do Rio Grande); Machado,M.I.³.(Fundação Universidade Federal do Rio Grande, PV-PRH-27).

¹R. Ijuí,634; nelaschuster@yahoo.com.br.

²Av. Itália Km08- caixa postal 474; pbaisch@log.furg.br.

³Av. Itália Km08- caixa postal 474; isabel@log.furg.br.

Resumo

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de obtenção de energia para a civilização atual e o crescente aumento do consumo mundial tem acarretado a sua introdução no ambiente marinho. Nesse ambiente, processam-se a maior parte do transporte e o desembarque do petróleo do mundo, atividades essas que aumentam a probabilidade de serem verificados acidentes com tais produtos. Esses acidentes causam diferentes tipos de impacto em vários ecossistemas marinhos mundiais através de eventos crônicos ou críticos de contaminação, daí a necessidade de um monitoramento constante desse ambiente. O presente trabalho analisou o tempo de degradação dos componentes de um petróleo leve em um solo arenoso para verificar a evolução e os constituintes remanescentes desta degradação. Através de um derrame controlado, foi colocado em uma das caixas o petróleo e a outra foi usada como controle, e estas foram monitoradas por um período de seis meses, na Ilha dos Cavalos localizada no estuário da Lagoa dos Patos. Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos no sedimento: granulometria, pH, Eh, COT (Carbono Orgânico Total), óleos & graxas, nitrogênio e fósforo total, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, estes últimos sendo determinados por CG-MS e CG-FID. Os resultados mostraram que houve um consumo maior do nitrogênio e fósforo na caixa contendo petróleo em comparação com a caixa do branco, indicando que a biota local consumiu os nutrientes e o Carbono do ambiente. Um decaimento maior que 99% para o somatório de todos os Hidrocarbonetos alifáticos estudados, mostrou que o período do experimento foi suficiente para a degradação quase total destes compostos. Os Hidrocarbonetos alifáticos monitorados, de C₁₂ à C₃₄, apresentaram uma degradação maior que 95% ao fim do experimento indicando o consumo preferencial por este compostos. Os resultados também mostraram que os valores de óleos e graxas apresentam um comportamento similar ao do COT indicando ser um parâmetro adequado para o monitoramento de derrames de hidrocarbonetos de petróleo. Houve uma diminuição dos HPAs de 2-3 anéis, preferencialmente, evidenciando a degradação deste hidrocarbonetos mais leves. Um acréscimo relativo dos HPAs de 4-5 anéis em suas concentrações, apontou para a possibilidade de uma contaminação atmosférica.

Palavras-chave: *petróleo, degradação, ambiente estuarino.*

Abstract

Fossil fuels are the main sources of energy in the current civilization and the growing increase of the world-wide consumption has caused its introduction into the marine environment. In this environment, most of transport and landing of the oil extracted in the world are processed, these activities increase the probability of accidents with such products. These accidents cause different types of impact on some world-wide marine ecosystems through chronic or critical events of contamination, because of that there is the need of constant surveillance of such environments. The present work has analyzed the time of degradation of the components of a light oil in a arenaceous ground in order to understand the evolution and remaining constituent of this degradation. By the means of controlled spilt, in which in one of the boxes was put oil and another was used as a control, monitored for a period of six months, in the island of "Cavalos" located in the estuary of the "Patos" lagoon. The following physical-chemical parameters had been analyzed: measurement of granularity, pH, Eh, COT (Total Carbon Organic), THP (Total Hydrocarbons of Oil), nitrogen and total phosphorus of the sediment, aliphatic and aromatic hydrocarbons. The aromatic and aliphatic Hydrocarbons proceeding from the degradation of the oil had been determined by CG-MS and CG-FID. The results show that it had a bigger consumption of nitrogen and phosphorus in the box I containing oil in comparison with the box of the white, indicating that local "biota" consumed the nutrients and the Carbon of the environment. A decline bigger than 99% for the sum of all the studied aliphatic Hydrocarbons, showed that the period of the experiment was

enough for the degradation of these compounds. The analyzed aliphatic Hydrocarbons, from C12 to C34, showed a degradation bigger than 95% in the end of the experiment, which indicates the preferential consumption for these compounds. The results also showed that the THP presented a similar behavior when compared to the COT, which indicates that it was an adequate parameter for the surveillance of spills of oil hydrocarbons. There was a percentile reduction of HPAs of 2-3 rings, underlining that the degradation of these lighter hydrocarbons. The comparative addition of the HPAs of 4-5 rings in one of the concentrations indicated the feasibility of atmospheric contamination.

Word-key: *petroleum, degradation, estuarine environment.*

1. INTRODUÇÃO: Os vazamentos de petróleo causam diferentes tipos de impactos em vários ecossistemas marinhos, daí a necessidade de um estudo sistemático destes ambientes costeiros e o conhecimento dos metabólitos oriundos da degradação do petróleo derramado, pois em grandes acidentes, mesmo com a aplicação de adequadas técnicas mecânicas, sempre resta uma fração de óleo no sedimento.

Em um experimento realizado *in situ* podemos avaliar a evolução da degradação do petróleo considerando todas as variáveis ambientais, pois o composto sofre mudanças na sua constituição após ser liberado para o ambiente. Os principais processos responsáveis por essa mudança são volatilização, dissolução e degradação biológica. Cada processo influencia em maior e menor grau alguns constituintes químicos ou grupo de constituintes, e as taxas de transformação são funções das condições ambientais (Dehaini, 2001).

O petróleo, quando no ambiente, pode causar grandes impactos, e, para melhor compreender o comportamento dos constituintes do petróleo, ao longo do tempo, foi realizada uma simulação de derrame, nas margens da Ilha dos Cavalos, que é parte integrante do Estuário da Lagoa dos Patos. Essa região possui vegetação do tipo Marisma que, de acordo com a classificação de sensibilidade para diferentes ambientes costeiros, apresenta o maior índice de sensibilidade a derramamento de óleo, portanto estes ambientes são áreas de prioridade máxima de proteção. Este derrame foi monitorado durante o período de seis meses, e o petróleo nele utilizado é classificado como petróleo leve. Na região estuarina encontra-se instalado o Porto da cidade do Rio Grande e duas empresas específicas na área do petróleo, uma no refino – Refinaria de Petróleo Ipiranga S/A e outra no armazenamento e transporte do petróleo – Terminal da Petrobras. O terminal da Petrobrás integra-se ao sistema de transporte de petróleo e derivados, quer para suprir a Refinaria, de óleo cru importado, quer para escoar parte da produção de derivados da Refinaria. Além destas empresas ocorre abastecimento de navios na zona portuária, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de poluição por hidrocarbonetos do= petróleo

2. REVISÃO DA LITERATURA: Dentre os ecossistemas marinhos-transacionais, situa-se o estuário da Lagoa dos Patos. Este apresenta características morfológicas, geológicas e hidrofísicas que o diferem de outros estuários, por ser um estuário afunilado (Moller 1996, Calliari 1998). Esse ambiente é local de desenvolvimento e de captura de espécies de importância econômica, e, além disso, integra um dos maiores complexos lacunares do mundo, o sistema Patos-Mirim. Até a presente data não são verificados estudos envolvendo a degradação do petróleo com vistas a analisar a evolução e a persistência de hidrocarbonetos, de um evento isolado, nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos. As pesquisas que podem apresentar afinidades à este estudo tinham como objetivo a verificação dos níveis de contaminação dos hidrocarbonetos alifáticos e dos policíclicos aromáticos nos sedimentos marginais do estuário. Alguns estudos apontam para uma poluição crônica por derivados do petróleo nas áreas marginais do estuário, nas redondezas da cidade do Rio Grande, sendo principalmente oriunda de fontes pirolíticas, combustíveis que vazam das embarcações, *runoff* e de outras atividades ligadas ao setor de transporte hidroviário, de serviço e de lazer (e.g., posto náutico, Mercado Municipal e Iate Clube) (Zamboni, 2000; Garcia, 2004; Portz, 2005; Pederzoli, 2006). Trabalhos de Baisch *et al* (2000), Zamboni (2000), Cordeiro (2003), Garcia (2004), Bento (2004), Portz (2005), Pederzoli (2006) e Fronza (2006) mostram que há uma importante contaminação nas zonas estuarinas marginais, mas, em geral, os canais de navegação estão livres desse processo.

Existem estudos científicos acerca da degradação do petróleo em ambientes marinhos, como as pesquisas realizadas por Ferreira (1995), Zanardi (1996), e Nishigima (1999).

Segundo Bicego (1988) a degradação do óleo é bem mais lenta no sedimento do que na água, inclusive os compostos mais leves, persistem mais tempo no sedimento. Estudos realizados pelo UNEP (1991) demonstram que a velocidade de degradação do petróleo depende das características físicas e químicas do óleo, das condições do tempo e do clima. As taxas de biodegradação do óleo são influenciadas principalmente pela temperatura, disponibilidade de nutrientes, pH e níveis de oxigênio (Kennish, 1996). De acordo com Kennish, (1997), os alcanos de baixo peso molecular degradam-se

rapidamente (em até uma semana), enquanto que os hidrocarbonetos de alto peso molecular (alifáticos e poliaromáticos) sofrem lenta degradação. Em geral, quanto maior é o número de átomos de carbono do composto presente no petróleo, maior será sua persistência no ambiente, mais lenta será sua evaporação e a sua solubilidade, e menor será a sua susceptibilidade à biodegradação (Marques Jr., 2002).

Existem varias relações, índices ou critérios que podem ser utilizados para explicar a origem de hidrocarbonetos no meio ambiente (Volkman et al., 1992; Colombo et al., 1989). Sendo assim é de grande importância o emprego de alguns destes índices em estudos de áreas possivelmente contaminadas por hidrocarbonetos de origem petrogênica

3. MATERIAIS e MÉTODOS: Na Ilha dos Cavalos localizada no estuário da Lagoa dos Patos, foi derramado petróleo em uma caixa de aço inox e uma outra caixa foi usada como controle. Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: granulometria procedimento descrito em Suguio (1973), pH, Eh, COT (Carbono Orgânico Total) segundo Gaudette *et al.* (1974), O & G (Óleos e graxas) metodologia USEPA (1996), nitrogênio procedimentos descritos em Bremner (1965) e fósforo total do sedimento, segundo Ruttenberg (1992), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos seguiram as recomendações do *Reference methods for pollution studies, nº 20: determinations of petroleum hydrocarbons in sediment* (UNEP, 1991), sendo estes últimos determinados por CG-FID e GC-MS (Fig.1).

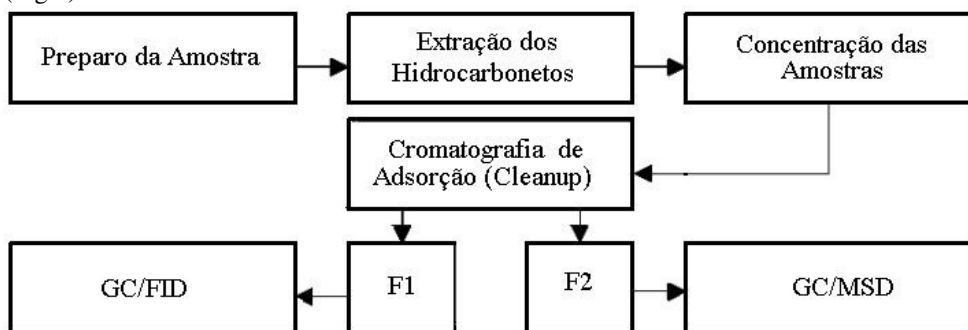


Figura-1 Fluxograma da análise de determinação dos hidrocarbonetos

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO: A granulometria e a porosidade encontrada nas duas caixas de experimento determinaram que o solo é caracterizado como uma areia siltica e com uma predominância da fácies arenosa. Durante o experimento a concentração de carbono na caixa do petróleo mostrou-se maior que na caixa do branco, apresentando um pequeno aumento na sua concentração nos primeiros dias do experimento e tendendo a diminuir com o passar do tempo, esta mesma tendência foi verificada no branco. Os dados de nitrogênio apontam para um consumo maior deste nutriente, na caixa contendo petróleo em comparação com a caixa do branco, devido à um maior consumo deste nutriente pela biota da caixa onde houve o derrame, o mesmo verificando-se para o nutriente fósforo. Em relação ao pH os sedimentos apresentaram características ácidas, acentuando-se ao final do experimento. A maior acidez foi observada no final do experimento, na caixa do petróleo estando o pH com o valor de 3,11. Os parâmetros de Eh apresentados mostram que os sedimentos apresentaram condições fortemente oxidantes, ao longo do experimento. Este fator influencia a taxa de degradação do petróleo, pois quanto mais oxidante o sedimento mais rápido é a sua degradação. Notou-se nos resultados encontrados de óleos & graxas, que houve comportamento semelhante ao do COT, apresentando um aumento inicial e tendendo a diminuir no final do experimento. Este pico observado nos primeiros dias pode ser atribuído a uma recuperação da biota, com conseqüente aumento desta. Para determinar-se a origem de um contaminante, pode-se calcular os valores de CPI (índice preferencial de carbono), e quando este está entre 4 e 7 indica uma dominância dos n-alcenos biogênicos, de origem continental ou marinha, e valores próximos a 1 indicam contaminação petrogênica (Bouloubassi, 1990, Aboul-Kassim & Simoneit, 1996). Isto foi comprovado no experimento, pois os valores de CPI encontrados na caixa do petróleo variaram próximos de um, de 1,65 até 0,77, mostrando que a contaminação analisada teve origem somente petrogênica, não sofrendo nenhuma outra influência antropogênica. A relação ímpar/par sem a predominância de cadeias carbônicas ímpares ou pares (valores próximos a 1) são normalmente atribuídas a hidrocarbonetos de petróleo. Para o experimento, a relação ímpar/par variou entre 0,79 e 0,96. O Pristano é mais comum entre os hidrocarbonetos biogênicos, enquanto que o Fitano raramente é biossintetizado. Os valores muito maiores que 1 indicam presença de compostos de origem biogênica enquanto valores próximos 1 indicam provável contaminação petrogênica. A relação Pristano/Fitano é um índice da presença ou não de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. Os valores da relação Pristano/Fitano, durante o experimento

variaram entre 1,84 e 1,00, o que indica a contaminação por compostos de origem petrogênica. As razões Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ são utilizadas para determinar se os hidrocarbonetos de petróleo presentes no ambiente são recentes, podendo ser utilizadas para caracterizar o grau de degradação e intemperismo do petróleo no ambiente, isso porque os alcanos de cadeias normais são facilmente biodegradados por microorganismos, portanto baixos valores (< 2) sugerem presença de óleo degradado (Colombo et al., 1989). As razões Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ encontradas após 90 dias comprovam a degradação dos compostos, onde para a relação Pristano/C₁₇ os valores estão entre 0,82 e 0,03, e para a relação Fitano/C₁₈ os valores estão entre 1,49 e 1,18. A presença de uma MCNR (mistura complexa não resolvida) indica a existência efetiva de hidrocarbonetos degradados, estando associada a óleos intemperizados e possíveis aportes crônicos de petróleo. (Simoneit, 1978). Para o experimento a MCNR apresentou-se reduzida no primeiros dias e um aumento notável ao fim de 180 dias, mostrando a degradação dos compostos leves nos primeiros dias e a degradação dos compostos não resolvidos no final do experimento (Fig. 2 e 3).

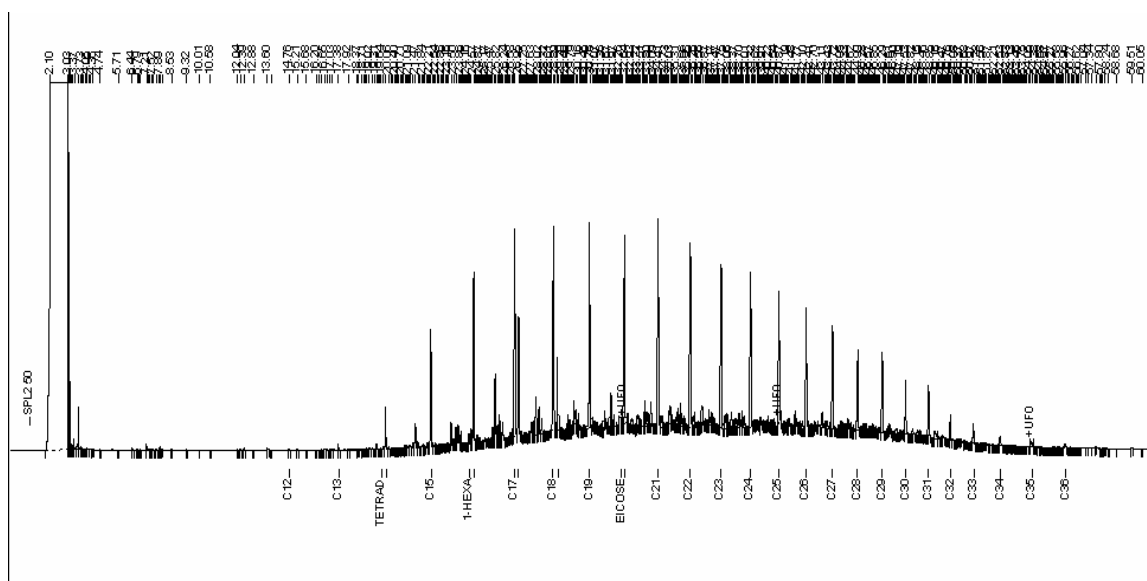


Figura 2 - Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos, de C₁₂ à C₃₄, em µg/mg após 4 dias de experimento

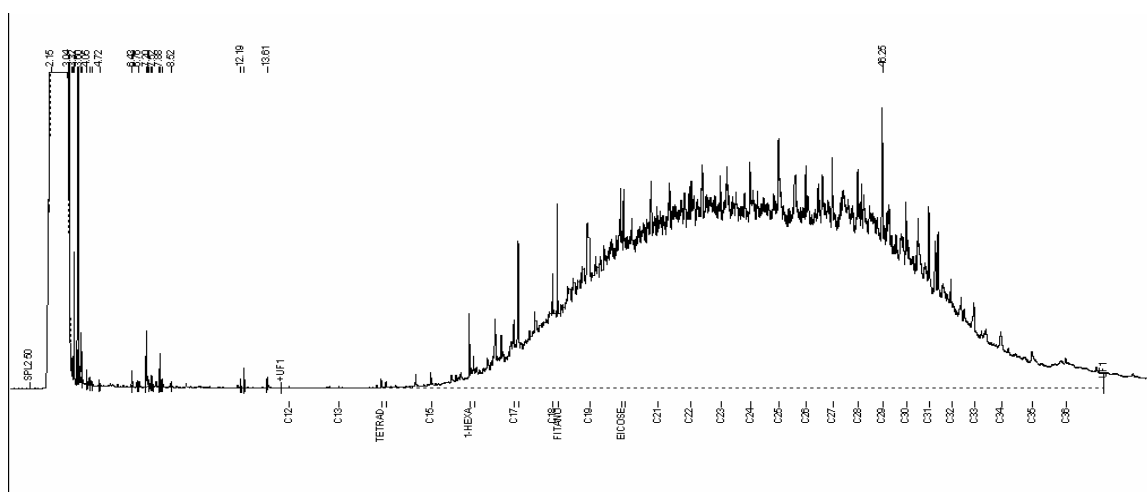


Figura 3- Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos, de C₁₂ à C₃₄, em µg/mg após 180 dias de experimento

A relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR (RES/MCNR) é utilizada como critério de diagnóstico da degradação do petróleo no meio ambiente. Sendo assim baixos valores sugerem processos de

degradação, enquanto que altos valores indicam recente introdução de óleo. Os resultados da análise da relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR mostraram a evolução da degradação do petróleo ao longo do experimento, onde o valor do primeiro dia foi de 0,46 enquanto que o valor após 180 dias foi de 0,046.

Considerando as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos notou-se que a concentração de todos os compostos analisados com cadeia carbônica com menos de 28 átomos de carbono apresentaram um aumento na concentração nos primeiros 4 dias, exceto as cadeias de 12 e 19 átomos de carbono, fato que não é notado para os compostos com maior peso molecular, que apresentaram uma pequena degradação ($\cong 25-30\%$) neste mesmo período (fig. 4). Todos os compostos analisados mostraram uma alta taxa de degradação exceto o composto C20 que apresentou apenas 37,48% de degradação, sendo que os outros tiveram uma degradação maior que 95% tendo como referencia o primeiro dia. O aumento na concentração verificado entre os hidrocarbonetos com menos de 28 átomos de carbono, influenciou no resultado do somatório dos hidrocarbonetos alifáticos, que também apresentou um aumento de concentração no mesmo período. Um comportamento muito semelhante também foi evidenciado nos resultados dos teores de COT e óleos & graxas. Esta elevação na concentração é possivelmente causada pelo crescimento da microbiota do local uma vez que foi observada uma elevada concentração de Pristano neste mesmo dia, confirmando este acontecimento, pois este composto é característico do metabolismo de microorganismos. Tomando como referencia o primeiro dia do experimento pode-se notar que houve um decaimento de 99% para o somatório de todos os Hidrocarbonetos alifáticos estudados, entretanto, observa-se que em 180 dias de experimento, ainda existe a presença de compostos orgânicos oriundos do petróleo, mesmo que em muito pouca quantidade, isto fica evidenciado pelo CPI com valor igual a 1,6 e pela relação impar/par de 0,87 que é muito próxima a 1.

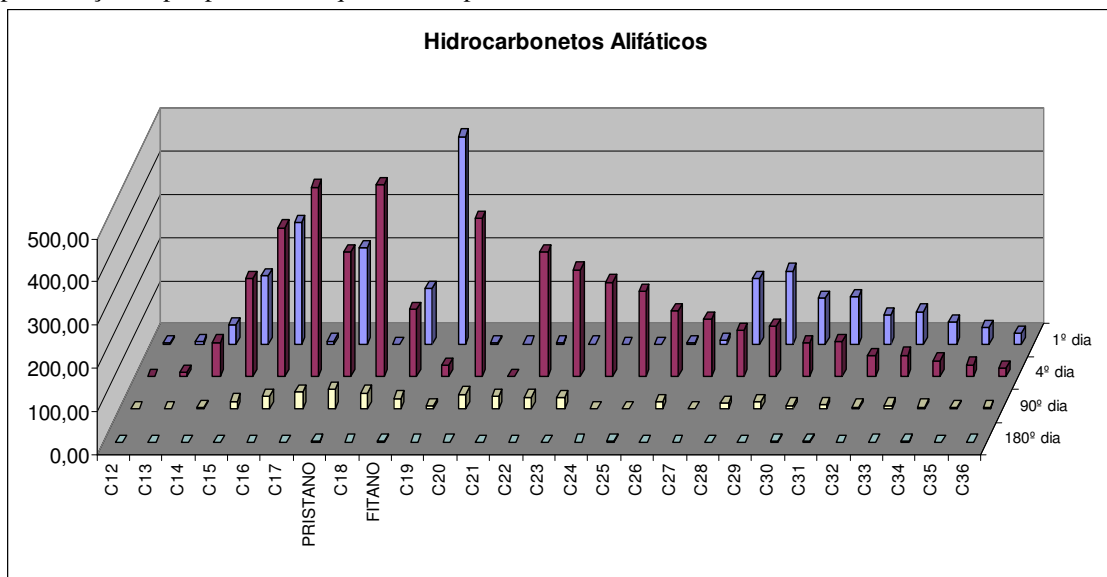


Figura-4 Concentração em µg/mg dos Hidrocarbonetos alifáticos ao longo do experimento

Uma alternativa para se verificar as fontes de HPAs no meio ambiente é a utilização de índices geoquímicos, que foram propostos para auxiliarem nas interpretações ambientais e geológicas. Para o somatório dos 16 HPAs prioritários foi observado um decaimento ao longo do experimento, com exceção da amostra tomada em 180 dias, que mostrou um aumento. Na análise do somatório percentual dos HPAs de 2-3 anéis foi observada uma diminuição da concentração destes hidrocarbonetos durante todo o experimento, evidenciando a degradação destes hidrocarbonetos mais leves. A mesma análise feita para o somatório percentual dos HPAs de 4-5 anéis, mostrou um acréscimo relativo das concentrações destes hidrocarbonetos ao longo do experimento (Fig. 5). Este aumento pode ser atribuído à contaminação atmosférica, já que o local de instalação do experimento apresenta um trânsito grande de embarcações.

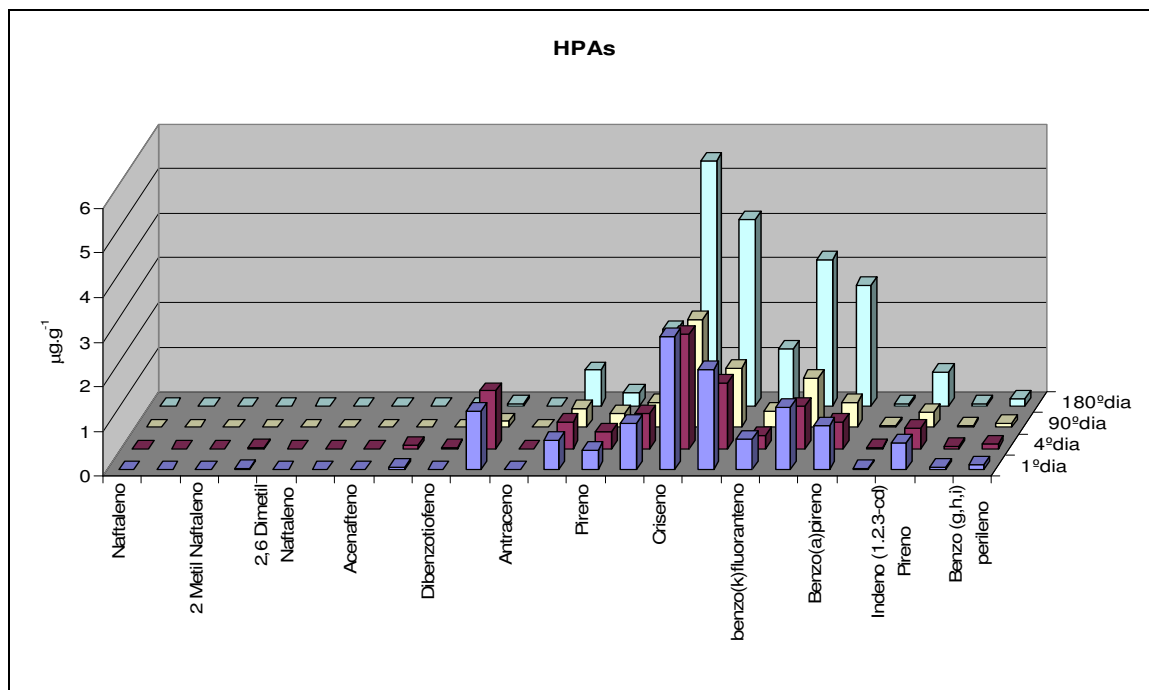


Figura-5 Concentração em µg/g dos hidrocarbonetos poliaromáticos ao longo do experimento

5. CONCLUSÕES: O aumento da acidez e das condições oxidantes do sedimento verificado durante o experimento, são fatores que foram influenciados pelo crescimento da biota local e o processo de degradação dos hidrocarbonetos. Ocorreu um consumo maior do nitrogênio e fósforo na caixa contendo petróleo em comparação com a caixa do branco, indicando que a biota local consumiu os nutrientes do ambiente, no processo de degradação. Os resultados obtidos durante o experimento mostram que óleos e graxas é um parâmetro que também pode ser utilizado para o monitoramento de derrames de hidrocarbonetos de petróleo. Houve um decaimento maior que 99% para o somatório de todos os Hidrocarbonetos alifáticos estudados, mostrando que o período do experimento foi suficiente para a degradação deste compostos. Os hidrocarbonetos alifáticos analisados tiveram uma degradação maior que 95% em relação ao primeiro dia do experimento, exceto o composto C20 que apresentou apenas 37,48% de degradação. Houve uma diminuição da concentração relativa dos HPAs de 2-3 anéis em relação aos HPAs 4-5 anéis durante todo o experimento, evidenciando a maior degradação dos hidrocarbonetos aromáticos mais leves. Verificou-se um significativo aumento do somatório dos HPAs de 4-5 anéis no final do experimento, sugerindo uma fonte entrópica de origem atmosférica para este grupo de hidrocarbonetos poliaromáticos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- BRENNER, J.M. 1965.** Total Nitrogen. Agronomy, vol 9.
- BOULOU BASSI, I. 1990.** Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France.
- BOULOU BASSI, I. & SALIOT, A., 1993.** Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanologica Acta.
- CALLIARI, L. J. 1998.** Características geológicas. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J. P. eds. Os ecossistemas costeiro e marítimo do extremo sul do Brasil. Rio Grande, Ecossentia, Cap. 4.
- CALLIARI, L. J., 1980.** Aspectos sedimentológicos e ambientais da região sul da Lagoa dos Patos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências.
- COLOMBO, J.C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M. & CATOGGIO, J.A., 1989.** Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. Environmental Science and Technology .
- GAUDETTE, H., MULLER, G. & STOFFERS, P. 1974.** An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. Journal of Sedimentary Petrology, V. 44(1).
- KENNISH, M.J. 1996.** Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL.

- KENNISH, M.J. 1997.** Pollution impacts on marine biotic communities. CRC Press LLC, Boca Raton, FL.
- MÖLLER Jr., O. O. 1996.** Hydrodinamique de la Lagune dos Patos (30°S, Brésil): Mesures et modélisation. These de Doctorale, Université Bordeaux I, Ecole Doctorale des Sciences de la Terre et de la Mer. Bourdeaux.
- RUTTENBERG, K. C. 1992.** Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology & Oceanography*, V. 37.
- SIMONEIT, B. R. T. 1993.** Hidrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel & S. A. Macko, eds) Topics in Geobiology. Plenum Press. New York, V. 11.
- SUGUIO, K. 1973.** Introdução a sedimentologia. Ed. Edgard Blücher. São Paulo. 1^a edição.
- UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). 1991.** Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies, n^o 20.
- USEPA 3550. 1996.** Ultrasonic Extraction. Disponível em www.epa.gov/sw-846/pdfs/3550.pdf.
- VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P. & BAVOR Jr., H. J. 1992.** Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science total Environment*, 112.