

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação de Elementos Metálicos em uma Região com Potencial Acúmulo de Hidratos de Gás – Cone do Rio Grande – Bacia de Pelotas

AUTORES:

Thayná Martins Brandão Correia; Evellin Keith da Collina; Marília Kabke Wally; Maria Isabel Machado; Paulo R. M. Baisch

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM UMA REGIÃO COM POTENCIAL ACÚMULO DE HIDRATOS DE GÁS – CONE DO RIO GRANDE – BACIA DE PELOTAS

Abstract

The Cone of Rio Grande is a sedimentologic structure located at Pelotas Basin, Brazil. This structure is known by its gas hydrates reservoir, identified by previous studies. However, there are few data about geochemistry in this area. This work used 27 samples from Cone of Rio Grande sediment, and determined the concentrations for 6 metals (Cu, Pb, Cr, Fe, Ni and Zn) in order to identify if there was anthropic contamination. The fine granulometric sediment, formed by silt and clay did not present high levels of any metal, indicating that the Cone of Rio Grande does not suffer any anthropic interference yet.

Key words: heavy metals; gas hydrates; Cone of Rio Grande; Pelotas Basin

Introdução

O Cone do Rio Grande é uma feição sedimentar localizada ao sul da Bacia de Pelotas, próximo à desembocadura do Estuário da Lagoa dos Patos (Martins, 1984). Esta feição sedimentológica, ilustrada na Figura 1, destaca-se, entre as outras encontradas nesta bacia sedimentar, pelo seu tamanho, espessura e potencial acúmulo de hidratos de gás. Fontana (1989), Fontana e Mussumeci (1994), Sad *et al.* (1997) e Sad *et al.* (1998) afirmam que o rápido soterramento propiciou a preservação de matéria orgânica e a formação de gás biogênico no Cone do Rio Grande, registrando-se, através de estudos de sísmica, notável ocorrência de hidratos de gás em profundidades que estão entre 100 e 1.000 m na coluna sedimentar, em batimetrias de 1.000 a 2.500 m. Estes registros sísmicos foram confirmados mais recentemente por Lópes (2009).

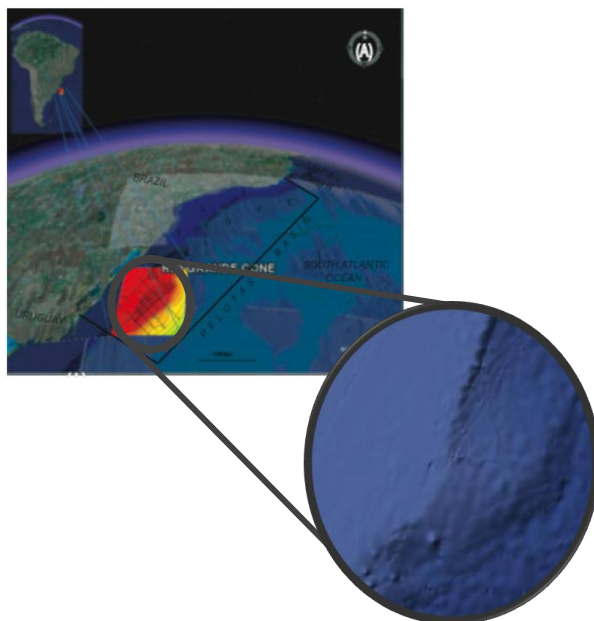


Figura 1 : Localização do Cone do Rio Grande – Bacia de Pelotas, Brasil. Adaptado de Lópes 2009 e Correia *et al.* 2009.

Os hidratos de gás, também conhecidos como claratos, são compostos sólidos de baixo peso molecular que constituem uma forma pouco comum de ocorrência do gás metano, onde este aparece aprisionado às células de gelo (Clenell, 2000). Os claratos são abundantes em sedimentos submarinos nas margens continentais onde sua reserva chega a ser três vezes maior que as reservas de petróleo e gás natural no mundo inteiro, podendo ser utilizados como combustíveis (Clenell, 2000). No entanto, a tecnologia para este tipo de exploração e utilização ainda é limitada.

Apesar de um crescente interesse da indústria do petróleo pela região do Cone do Rio Grande, esta se encontra ainda pouco conhecida. Em 2009, Correia *et al.* (2009) apresentou os primeiros dados geoquímicos da região do Cone do Rio Grande, iniciando um estudo ambiental para a caracterização geoquímica desta região.

Dentre os parâmetros geoquímicos utilizados para a caracterização de uma área, os elementos metálicos, junto com a granulometria dos sedimentos, fornecem dados importantes, especialmente na determinação de influência antrópica, uma vez que os metais são um dos principais contaminantes gerados pelo homem (Lacerda & Marins, 2005). A maior parte dessas substâncias atinge o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Tais substâncias não são degradáveis e representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (Marcovecchio, 2000; Marins *et al.* 2002).

Segundo Beló *et al.* (2010), as feições sedimentares são compartimentos-chave utilizados para desvendar o histórico ambiental, uma vez que estes não representam somente o registro de nossa era, mas são também parte ativa nos ciclos biogeoquímicos dos elementos.

Portanto, a determinação de elementos metálicos em sedimentos é de extrema importância na identificação de influência antrópica em uma determinada região, bem como para a determinação de um background, caso esta feição nunca tenha sido estudada, como é o caso da região do Cone do Rio Grande. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição de elementos metálicos em sedimentos de sub-superfície do Cone do Rio Grande, avaliando se existe ou não influência de contaminação antrópica nesta área promissora do sul do Brasil.

Metodologia

Amostragem e Preparação dos Sedimentos

As amostras de sedimento utilizadas neste trabalho foram coletadas no verão de 2008 através de um amostrador tipo *piston core* pela FUGRO LTDA e doados à Universidade Federal do Rio Grande – FURG – através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Estes testemunhos foram armazenados em um container refrigerado no Laboratório de Oceanografia Geológica – LOG – da FURG até o momento de sua abertura, o que ocorreu, entre os meses de Janeiro e Fevereiro de 2011.

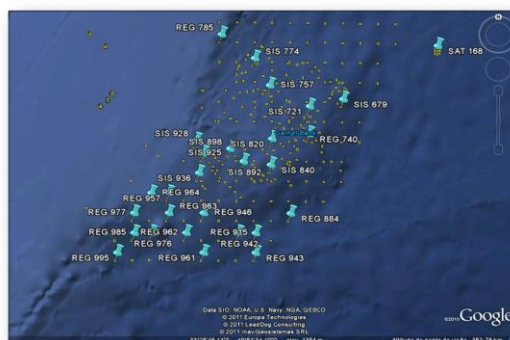


Figura 2: Localização das amostras utilizadas na determinação de elementos metálicos. Imagem do Google com banco de dados do Laboratório de Oceanografia Geológica – FURG.

Foram selecionadas 26 amostras da região do Cone do Rio Grande, conforme indicado na Figura 2. Posteriormente à abertura, as amostras foram submetidas à determinação de pH, seguidas de secagem à temperatura ambiente e moagem, para análises propostas.

Determinação Granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no Setor de Sedimentologia do LOG segundo métodos tradicionais de peneiragem/pipetagem descritos em Suguio (1973). As amostras foram inicialmente lavadas, para retirada dos sais, secas em estufa a 60°C e quarteadas. Os sedimentos grosseiros (>0,063 mm) foram peneirados e os sedimentos finos (<0,063 mm) foram separados por decantação e pipetagem. Os resultados obtidos foram classificados em porcentagens de areia, silte e argila.

Análise de Metais Totais

Neste trabalho foram determinados os elementos metálicos: cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) e zinco (Zn). Para a determinação dos metais utilizou-se o método 3050B da U.S. Environmental Protection Agency - EPA.

A leitura dos metais foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica com chama em equipamento de modelo AA GBC 932. A exatidão e precisão das análises foram asseguradas pela digestão sequencial e os limites de detecção, em partes por milhão (ppm), para cada metal estão apresentadas na Tabela 1.

Resultados e Discussão

Os resultados de pH indicam que os sedimentos possuem características que variam de neutra, com valores de pH próximos a 7, à levemente alcalinas, com valores de pH maiores que 7. Este parâmetro variou de 6,82 a 7,44, o que pode ser indicado pela ação tamponante das águas salinas no sistema carbonato-bicarbonato. Tais resultados são semelhantes aos encontrados por Correia (2009) em trabalhos anteriores.

A porcentagem de areia foi a menos representativa nas amostras e variou de 0,40% a 16,57%. Já as porcentagens de silte e argila foram as mais representativas, variando de 10,00% a 67,50% para o silte e de 29,87% a 57,69% para a argila. A Figura 3 apresenta a distribuição granulométrica dos testemunhos analisados.

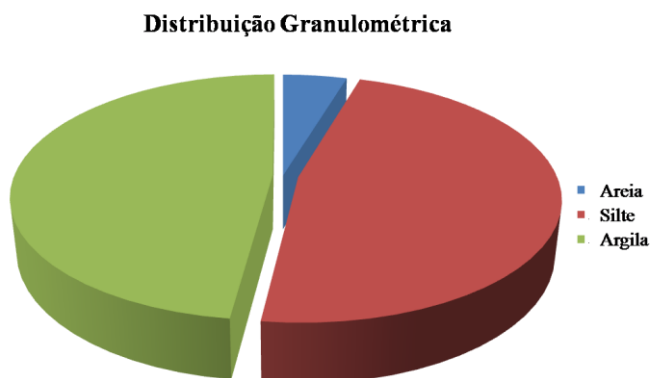


Figura 3: Distribuição granulométrica das amostras.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

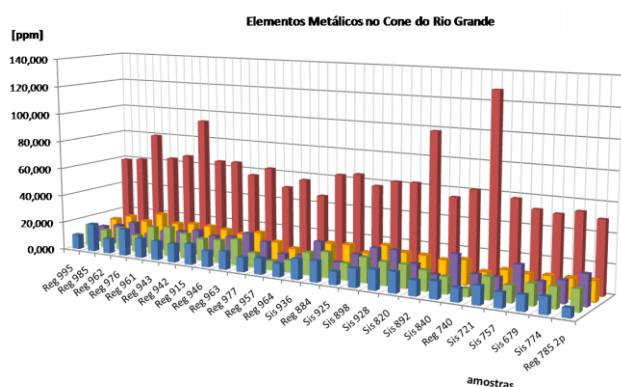
Com base nos dados granulométricos, efetuou-se a classificação da granulometria dos sedimentos com emprego do diagrama textural de Shepard (1954), onde as fácies predominantes são argila siltica, seguido de silte argiloso. De acordo com Press *et al.* (2006), a sedimentação de oceano profundo é dominada pelos sedimentos de granulometria mais fina. Nizoli & Luiz-Silva (2009) afirmam que sedimentos mais bem selecionados, ou seja, aqueles com menor granulometria, indicam ambiente de sedimentação estável, com baixo regime de fluxo fluvial.

Os metais analisados chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) e zinco (Zn), suas médias aritméticas, desvio padrão, valores mínimos e máximos de todas as amostras são apresentados na Tabela 1. Todos os metais estão em mg.Kg-1.

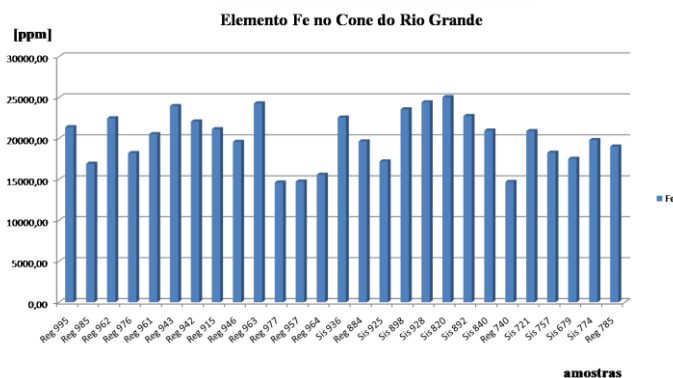
Tabela 1: Média, desvio padrão, valores mínimos e máximos dos metais analisados (Pb, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn) em ppm.

Amostra	Localização	Pb	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn
Reg 995	Sul Cone	11,80	14,93	15,52	21394,07	10,56	59,02
Reg 985	Sul Cone	14,15	18,54	12,96	16917,77	20,03	60,25
Reg 962	Sul Cone	17,42	16,17	15,92	22467,16	10,70	79,57
Reg 976	Sul Cone	10,55	22,93	11,99	18219,43	19,15	63,18
Reg 961	Sul Cone	14,15	17,23	19,71	20540,27	14,00	66,09
Reg 943	Sul Cone	15,42	18,50	21,13	23972,97	13,59	93,24
Reg 942	Sul Cone	17,81	18,21	17,81	22081,55	13,27	64,35
Reg 915	Sul Cone	15,12	17,16	15,72	21143,82	14,92	64,70
Reg 946	Sul Cone	16,06	15,51	16,41	19595,04	11,57	56,40
Reg 963	Sul Cone	20,14	18,09	18,49	24294,60	12,74	62,47
Reg 977	Sul Cone	15,64	12,76	10,53	14637,34	10,13	50,00
Reg 957	Sul Cone	8,45	9,60	6,41	14748,04	11,43	56,48
Reg 964	Sul Cone	9,16	8,12	8,57	15572,87	9,36	46,32
Sis 936	Sul Cone	20,52	16,78	15,63	22560,32	14,23	62,57
Reg 884	Sul Cone	7,76	17,31	17,71	19648,03	14,77	64,22
Sis 925	Meio Cone	14,96	13,22	11,68	17206,70	9,09	57,24
Sis 898	Meio Cone	20,97	20,07	17,43	23560,27	13,00	61,52
Sis 928	Meio Cone	21,15	16,84	16,15	24422,62	14,22	61,97
Sis 820	Meio Cone	13,53	16,58	16,08	25051,28	14,38	98,26
Sis 892	Meio Cone	8,08	15,07	14,02	22750,52	10,58	54,69
Sis 840	Meio Cone	23,45	16,85	11,50	20974,52	11,85	61,02
Reg 740	Norte Cone	11,85	10,51	5,63	14695,92	9,36	128,09
Sis 721	Norte Cone	11,74	13,58	15,16	20903,27	12,64	57,83
Sis 757	Norte Cone	21,67	12,75	11,46	18273,61	10,26	52,01
Sis 679	Norte Cone	12,52	13,27	14,36	17524,40	10,64	50,45
Sis 774	Norte Cone	15,29	13,51	14,35	19808,04	11,42	53,53
Reg 785	Norte Cone	21,01	13,83	14,87	19027,75	6,34	49,86
Média		15,20	15,48	14,34	20073,79	12,38	64,27
Mínimo		7,76	8,12	5,63	14637,34	6,34	
Máximo		23,45	22,93	21,13	25051,28	20,03	128,09
Desvio Padrão		4,53	3,25	3,73	3141,58	2,93	17,40
Limite de detecção do método (ppm)		0,06	0,025	0,05	2,5	0,12	0,008

As concentrações dos elementos metálicos apresentaram-se, no geral, bastante baixa, onde o Pb apresentou uma variação de 15,20 a 23,45 ppm. Para o Cu foram observadas concentrações que variaram de 15,48 a 22,93 ppm. As concentrações de Cr variaram de 5,13 a 21,13 ppm, apresentando uma das maiores variações encontradas, juntamente com o Ni, que apresentou concentrações de 6,34 a 20,03 ppm. Entretanto, o elemento que apresentou maior variação entre as amostras foi o Zn, apresentando concentrações de 46,32 a 128,09 ppm. Já as concentrações de Fe são naturalmente altas, uma vez que está relacionada à presença do mesmo na crosta, sendo caracterizado como o metal mais abundante dentre os analisados, apresentando, naturalmente, uma concentração elevada em relação aos outros metais pesados. Para o Fe, as concentrações variaram de 14.637,34 a 25.051,28 ppm. . A figura 4A ilustra as concentrações dos elementos metálicos analisados para cada uma das 27 amostras coletadas, com exceção do Ferro, apresentado na Figura 4B.



(A)



(B)

Figura 4: (A) Concentrações médias, em ppm, de Ni, Cr, Pb, Cu e Zn. (B) Concentrações médias, em ppm, de Fe.

A Figura 4 relaciona as amostras organizadas pela sua disposição geográfica – da esquerda para a direita - do sul do Cone do Rio Grande, passando pelo centro e terminando ao norte desta feição. É possível observar que ao sul do Cone, as concentrações de elementos metálicos são pouco maiores que a região central, que volta a subir em direção ao norte, entretanto, esta variação é pequena e não significativa.

Para a determinação da influência de contaminação antrópica no Cone do Rio Grande, foram utilizados diversos dados de referência das concentrações naturais destes elementos no meio ambiente, de acordo com sua disposição e litologia.

A Tabela 3 compara os valores metálicos médios encontrados para os sedimentos dos testemunhos em estudo com valores de referência para crosta, com sedimentos considerados naturais, com valores de referência para sedimentos marinhos e para sedimentos lamosos de oceano e talude.

A partir dos dados encontrados na bibliografia, foi possível observar que as concentrações obtidas para os sedimentos do Cone do Rio Grande estão abaixo de, pelo menos, 3 dos 4 valores de referência, indicando que as concentrações destes elementos metálicos na região do Cone são naturalmente baixas.

Tabela 3: Valores de elementos metálicos de referência, de diversos autores, para sedimentos marinhos. As concentrações são apresentadas em ppm.

Metais	Cone RG	RA ¹	RB ²	RC ³	RD ⁴
Pb	15,20	14,0	17,0	30,2	80,0
Cu	15,48	50,0	33,0	18,7	250,0
Cr	14,34	100,0	39,0	52,3	90,0
Fe	20.073,79	-	40.000,00	50.000,00	-
Ni	12,38	-	-	-	230,0
Zn	64,27	75,0	55,9	124,0	170,0

¹ RA - Valores de referência dos teores médios da crosta segundo Bowen (1979); ² RB - Valores de referência dos teores médios de sedimentos naturais segundo Bowen (1979); ³ RC - Recomendações canadenses para a qualidade dos sedimentos de água marinha segundo Conseil Canadien des Ministres de L'Environnement -CCME (1999); ⁴ RD - Valores de referência para sedimentos pelágicos lamosos segundo Le & Schoonmaker (2003).

Conclusões

Com base nas informações de granulometria e elementos metálicos obtidas dos sedimentos do Cone do Rio Grande, é possível afirmar que esta feição encontra-se livre de qualquer influência de contaminação antrópica, o que pode ser confirmado pelas concentrações muito baixas dos elementos metálicos analisados. Através deste estudo, será possível determinar quais as concentrações de background, ou seja, as concentrações naturais de elementos metálicos para o Cone do Rio Grande, estabelecido a partir da definição dos parâmetros básicos desta área e sua interação com o ambiente.

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos nº 27 “Estudos Ambientais em Áreas de Atuação da Indústria do Petróleo” e à ANP pela concessão da bolsa, que permitiu a realização deste trabalho, e ao Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG, onde se realizaram as análises.

Referências Bibliográficas

BELÓ, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Caracterização de sedimento superficial do Rio Jordão na Região Centro-Sul do Estado do Paraná, Brasil. **Ambi-Agua**, Taubaté, v.5, n.1, 134-144p, 2010.

BOWEN H. J. M.. **Environmental geochemistry of the elements**. London, New York, Toronto : Academic Press. 333p. 1979

CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v.18, n.3. 2000.

CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT- CCME. **Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments: protection de la vie aquatique – tableaux sommaires, mis à jour, dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement**. Winnipeg: Le Conseil. 4p., 1999

CORREIA, T. M. B., MACHADO, M. I., BAISCH, P. R. M. **Caracterização Geoquímica do Cone do Rio Grande, Bacia de Pelotas, RS. Rio Grande.** 2009. Monografia, 105p. Universidade Federal do Rio Grande.

FONTANA, R. L. 1989. Evidências geofísicas da presença de hidratos de gás na Bacia de Pelotas – Brasil. In: _____. **Congresso da Sociedade Brasileira de Geofísica**, 1, Rio de Janeiro. **Anais.** Rio de Janeiro, 1989. 234-248p.

FONTANA, R. L.; MUSSUMECI, A. **Hydrates offshore Brazil.** International Conference on natural gas hydrates. Toulouse - France. **Anais.** 1994. 715: 106-113p.

LACERDA, L. D., MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, 20: 123-135p, 2006.

LE, Y. H. & SCHOONMAKER, J. E. **Chemical Composition and mineralogy of Marine Sediments.** Ed Fred T. Mackenzie. V.7., 7: 1-35p. 2003.

LÓPES, L. A. C. **Interpretação Sismoestratigráfica e Geomorfológica Sísmica do Cone do Rio Grande, Bacia de Pelotas.** Porto Alegre. 2009. Tese de Doutorado, 160p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MARCOVECCHIO, J.E. **Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean.** UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 170, UNEP/GPA coordination Office, The Hague, 2000, 78p.

MARINS, R.V., FREIRE, G.S.S., MAIA, L.P., LIMA, J.P.R., LACERDA, L.D. **Impacts of land-based activities on the Ceará coast, NE Brazil.** In: LACERDA L.D., KREMER, H.H., KJERFVE, B., SALOMONS, W., MARSHALL-CROSSLAND, J.I., CROSSLAND, J.C. (eds.) *South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal.* 2002.

MARTINS I. R. **Modelo sedimentar do cone de Rio Grande.** Porto Alegre. 1984. Tese de Doutorado, 222p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NIZOLI, E. C. & LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.32., n.2, 2009

PRESS, F.; SIEVER, R.; CROTZINGER, J.; JORDAN, T.H. **Para Entender a Terra.** São Paulo : Bookman. 16: 656p. 2006.

SAD, A. R. E.; SILVEIRA, D. P.; MACHADO, M. A. P. Hidratos de gás marinhos: a mega-ocorrência da Bacia de Pelotas/Brasil. In: _____. **SBGf, International Congress of the Brazilian Geophysical Society**, 5, São Paulo. **Extended Abstracts.** São Paulo, 1997. I: 71-74p.

SAD, A. R. E. , SILVEIRA, D.P., SILVA, S.R.P., MACIEL, R., MACHADO, M.A. **Marine gas hydrates along the Brazilian margin.** AAPG International Conference and Exhibition, Rio Janeiro. **Extended Abstract.** Rio de Janeiro, 1998. 146-147p.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia.** São Paulo : Edgard Blücher, 1973. 317p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils**, Method 3050B, 1996.