

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS
ATRAVÉS DO USO DE BIOMARCADORES

AUTORES:

Larissa Pinheiro Costa^{1,2}, Elisa Rosa Seus², Maria Isabel Corrêa da Silva Machado², Paulo Roberto Martins Baisch²

¹Bolsista PRH-27 ANP, larissap.costa@hotmail.com, ²Instituto de Oceanografia, Laboratório de Oceanografia Geológica, Universidade Federal do Rio Grande

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS ATRAVÉS DO USO DE BIOMARCADORES

Abstract

This work presents a study about the organic contamination in the southern part of the Lagoa dos Patos Estuary over the time. Therefore, two testimonies were collected at strategic points marked by intense oil refining activity, port activities and domestic and industrial sewage supply. In both testimonies, were evaluated parameters such as grain size, total organic carbon (TOC), besides preliminary analyses to identify the presence of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), in order to diagnose the impact caused by human activities in the region. By comparing the studied parameters we observed a decreasing behavior of the percentage of TOC from the top to the bottom, following the decrease in fines content. This direct relationship between percentage of TOC and fines was broke at some points of the testimonies and these anomalies should be analyzed carefully, been possibly correlated with historical events in the region. The presence of various PAHs pointed that organic contamination is associated with different sources and that futures studies supported by geochemical index should be developed to better evaluate the evolution of organic pollution in the southern part of the Lagoa dos Patos Estuary.

Introdução

Os estuários são ecossistemas que desempenham um importante papel na ciclagem de compostos orgânicos e inorgânicos, funcionando como receptores finais e incorporando-os ao sedimento (Medeiros *et al.*, 2005). Os compostos orgânicos em especial, por serem quimicamente hidrofóbicos tendem a se adsorver ao material particulado em suspensão, sedimentando através da coluna d'água, depositando nos sedimentos (Costa, 2014).

Em ambientes estuarinos, o contínuo aumento da urbanização vem acarretando o incremento e acumulação de compostos orgânicos em níveis prejudiciais a biota e a qualidade ambiental do meio. Neste sentido, estudos apontam a utilização de biomarcadores que são compostos caracterizados pela sua natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química, mantendo o registro de sua origem e apresentando um grande potencial como ferramenta na avaliação e quantificação da poluição marinha e estuarina (Triguís & Souza, 2009).

Ainda assim, a quantificação precisa da toxicidade de compostos orgânicos é complexa, uma vez que processos biológicos, condições como pH, potencial de oxi-redução (Eh) e composição do meio (granulometria e teor de carbono) são decisivos para definir o potencial toxicológico de uma espécie de contaminante. Através da análise e consequente correlação destas variáveis torna-se possível a avaliação precisa do comportamento dos compostos orgânicos no ambiente em questão. Já através da distribuição dos principais espécies de biomarcadores é possível indicar a fonte da matéria orgânica bem como sua degradação ao longo do tempo.

A área de estudo compreende regiões próximas ao local de descarte de efluentes (domésticos, industriais e petroquímicos) e escolhida pela grande vulnerabilidade ambiental do sistema aquático em questão, a Lagoa dos Patos. Portanto, o objetivo geral desta pesquisa é caracterizar e estabelecer a evolução histórica da contaminação orgânica no extremo sul do estuário da Lagoa dos Patos. Primeiramente, devemos quantificar a matéria orgânica presente nos testemunhos coletados através da

análise do carbono orgânico total no sedimento, analisando e correlacionando os valores obtidos as variáveis do sistema (pH, Eh, granulometria).

Posteriormente, devemos ainda apontar se os hidrocarbonetos analisados estão associados às atividades petroquímicas do polo industrial e naval da região, e como essas fontes controlam a evolução temporal desta contaminação. Sendo assim, o estudo aqui proposto, visa contribuir com o conhecimento das condições ambientais do estuário, como também permitir o aprimoramento da técnica de avaliação e reconstituição das emblemáticas ambientais.

Metodologia

Os testemunhos coletados no Saco da Mangueira (SM) e Saco do Arraial (SA), Figura 1, apresentaram aproximadamente 70 e 120 cm de comprimento, respectivamente. Os mesmos foram seccionados em camadas de três centímetros de espessura com o objetivo de se obter amostras intercaladas para análise de granulometria, carbono orgânico total, hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos e esteróis. Os sedimentos foram acondicionados em recipientes de alumínio devidamente limpos e conservados em freezer (-20°C) até o momento da análise. Análises complementares de pH e Eh (potencial redox) foram realizadas concomitantemente a abertura dos testemunhos.

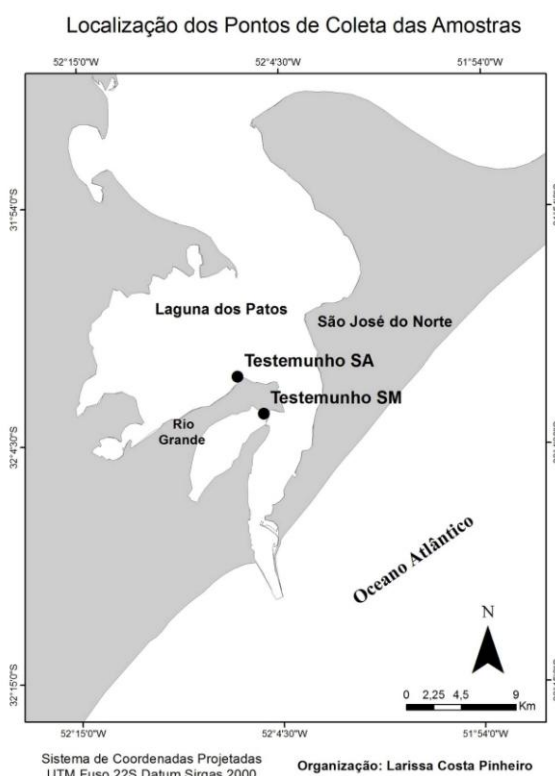


Figura 1 – Localização dos Testemunhos Amostrados no Estuário da Lagoa dos Patos.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG. As amostras foram inicialmente lavadas, para retirada dos sais, secas em estufa a 60 °C e quarteadas. Os sedimentos grosseiros (> 0,062 mm) são peneirados e os sedimentos finos (< 0,062 mm) separados por pipetagem, seguindo procedimento de Baisch *et al.*, (2006). Os resultados obtidos foram classificados em cascalho, areia e finos (silte e argila).

Já o carbono total (CT) é determinado pela oxidação do carbono orgânico e inorgânico da amostra a CO₂, devido ao aumento de temperatura à 900°C. A determinação do carbono inorgânico (CI) é realizada quando se acidifica, com 0,5 mL de ácido fosfórico, e se aquece a amostra a 200°C, o que leva a liberação de CO₂ proveniente do carbono inorgânico. Por diferença do carbono total e inorgânico calcula-se o valor do carbono orgânico total (COT) das amostras.

Para tal, foi utilizado um aparelho de medição de COT, modelo TOC - V_{CPH}, acoplado ao módulo de amostras sólidas, modelo SSM – 5000A, marca SHIMADZU com detector de combustão. As curvas analíticas foram construídas com padrão de glicose (Merck®) para análise do carbono total e carbonato de sódio anidro (Merck®) para análise de carbono inorgânico. As curvas foram construídas através de cinco pontos e as medições foram feitas em triplicata, com coeficiente de determinação (r²) igual a 0,9995 e 0,9999 respectivamente.

No pré-processamento, as barcas de porcelanas utilizadas foram mergulhada em ácido clorídrico 2M por 10 (dez) minutos, enxaguadas com água destilada e levadas à mufla a 900°C por 1 (uma) hora. Os sedimentos foram macerados e secos em estufa a 40°C por 24 horas, pesando-se cerca de 30 mg de amostra para análise. Os resultados são apresentados em porcentagem de carbono e todas as análises foram feitas em triplicata.

Por fim, deve-se ainda proceder com a análise dos biomarcadores. O procedimento de extração de compostos orgânicos em sedimentos tem base no método USEPA 3540C (USEPA, 1996), e realizado através de Soxhlet. Os extratos são submetidos a fracionamento para separação das frações de hidrocarbonetos alifáticos (F1), aromáticos (F2) e esteróis (F3). O fracionamento foi realizado através de cromatografia de adsorção em coluna de sílica/alumina (5% desativada). A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos segue a metodologia USEPA 8015C (2007) e é realizada em cromatógrafo de fase gasosa equipado com detector de ionização de chama (CG/DIC). O protocolo USEPA 8270D (2007) foi adotado para identificação dos 16 HPA prioritários. A determinação da fração F3, esteróis, segue procedimento adotado por Braun (2006). Para as frações F2 e F3 as análises são feitas em cromatógrafo de fase gasosa equipado com espectrômetro de massas (CG/EM).

Resultados e Discussão

Através da granulometria de uma determinada amostra é possível observar a existência de uma correlação entre o tamanho do grão, a matéria orgânica e o aporte de hidrocarbonetos. No geral, quanto maior for a quantidade de frações finas (silte + argila), maior será a concentração de contaminantes orgânicos no sedimento (Kowalska *et al.*, 1994). Isso ocorre devido a grande área de superfície dos sedimentos finos e, conseqüentemente, à sua maior capacidade de adsorver contaminantes (Daling *et al.*, 2002). Podemos ainda inferir questões quanto à hidrodinâmica da área, já que os processos deposicionais no local são influenciados por esta. Os perfis de distribuição granulométrica em função da profundidade para cada testemunho são mostrados na Figura 2.

Nota-se uma maior porcentagem de areia ao longo do testemunho SM, em média 83%, sendo o mesmo aproximadamente constante ao longo de todo testemunho. Maiores teores de sedimento fino são encontrados no meio do testemunho, entre profundidades de 30 a 42 cm, onde os teores de finos podem chegar a 27%. Já no testemunho SA observa-se um incremento no teor de finos, podendo estes se tornarem majoritários na granulometria, como ocorre nas profundidades de 15 a 25 cm. A porcentagem de sedimentos de tamanho areia aumenta conforme nos aproximamos da base do testemunho (maiores profundidades).

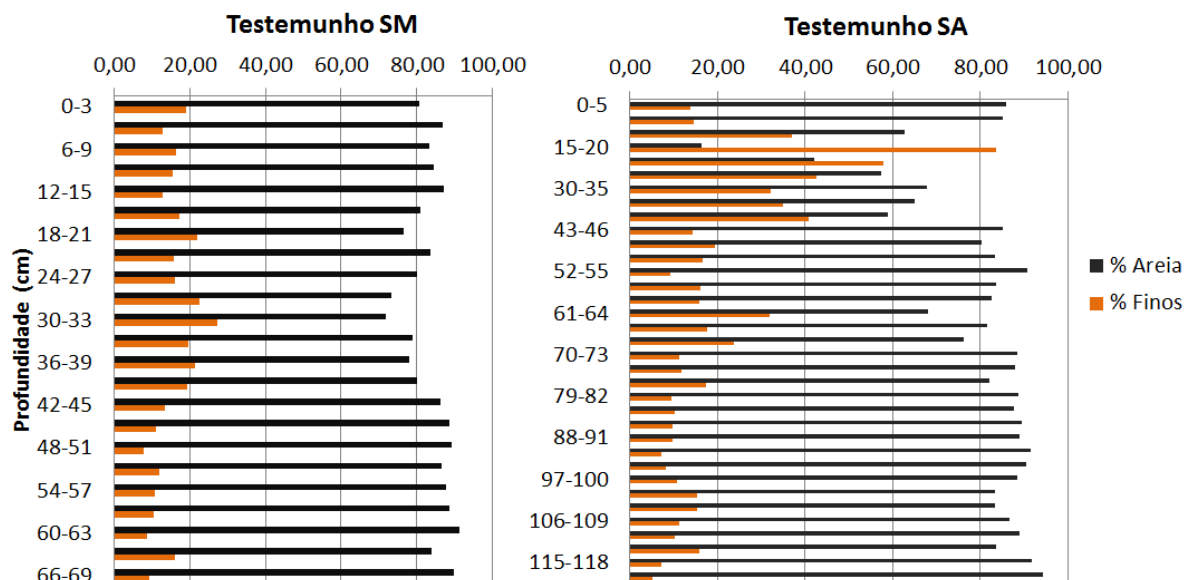


Figura 2 – Distribuição Granulométrica para os Testemunhos Amostrados no Saco da Mangueira (SM) e Saco do Arraial (SA).

O teor de carbono orgânico total (COT) para o testemunho SM variou de 0,14% a 0,36%, já para o testemunho SA, valores de 0,01% a 1,09% foram encontrados (Figura 3). No testemunho SM observa-se uma maior concentração de carbono no topo, variando de 0,25% a 0,35%. O gráfico mostra ainda uma tendência decrescente dos teores de carbono orgânico conforme nos aproximamos da base, chegando a valores de aproximadamente 0,1%. Nota-se um desvio deste comportamento nas profundidades de 36 a 39 cm e 42 a 45 cm, onde as maiores porcentagem de COT são encontradas, e 54-57 cm. O mesmo padrão decrescente de teores de carbono é observado no testemunho SA, porém com uma maior discrepância entre valores de base e topo. Nos primeiros 20 cm de testemunho o teor de carbono chega a valores superiores a 1%. Anomalias no padrão observado aparecem nas profundidades de 64 a 67 cm e 97 a 100 cm com 0,60% e 0,48% de COT, respectivamente.

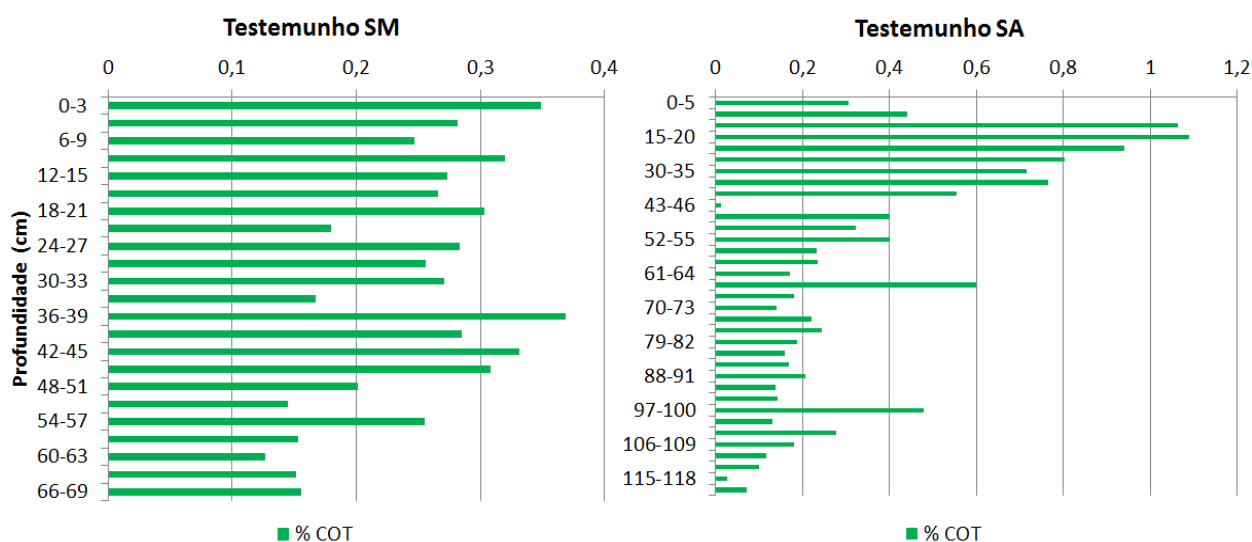


Figura 3 – Perfil de Carbono Orgânico Total (%COT) para os Testemunhos coletados no Saco da Mangueira (SM) e Saco do Arraial (SA).

Resultados pretéritos de Medeiros *et al.*(2005), Del Rosso (2005) e Portz (2005) indicam uma porcentagem de carbono orgânico equivalente a 1,43% em 1997, e 1,27% em 2003 para amostragem

de sedimento superficial próximos ao testemunho SA. Os mesmos estudos apontam teores menores de COT nas mediações do testemunho SM, com valores de 0,71% em 1997 e 1,07% em 2003.

Podemos ainda correlacionar a concentração de sedimentos finos e o COT, como mostra a Figura 4. Observa-se uma correlação, indicando que maiores teores de carbono orgânico estão associados aos sedimentos mais finos. Entretanto, na camada 27 a 30 cm, no testemunho SM, o teor de COT não acompanha o aumento de sedimentos finos. Já para as camadas que vão de 42 a 45 cm e 54 a 57 cm o oposto acontece, o aumento no teor de carbono não condiz com a baixa porcentagem de finos. Esta discrepância nas camadas 42 a 45 cm e 54 a 57 cm já havia sido observada na Figura 3, indicando possíveis anomalias na contaminação orgânica e que devem ser mais bem investigadas. No testemunho SA, valores de COT maiores do que o esperado para as baixas porcentagens de finos ocorrem ao longo das camadas que vão de 64 a 67 cm, e 97 a 100.

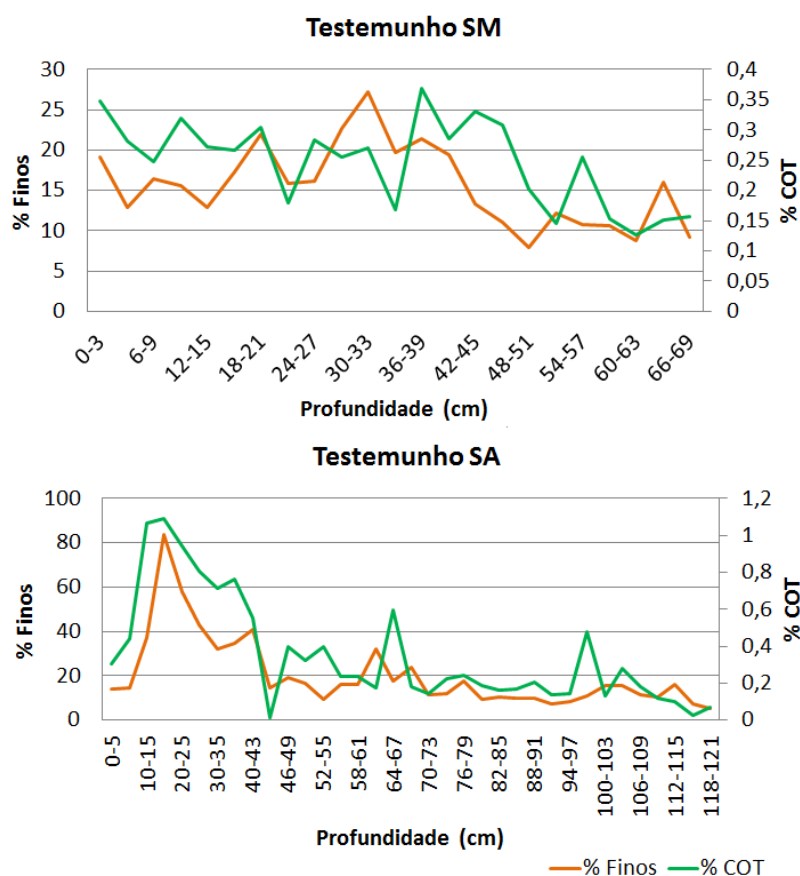


Figura 4 – Correlação entre %COT e % Finos para os Testemunhos localizados no Saco da Mangueira (SM) e no Saco do Arraial (SA).

As análises preliminares de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) entre as profundidades de 58 e 61 cm, do testemunho SA, mostraram a presença dos seguintes compostos: benzo(ghi)perileno, indeno(123-cd)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno, fluoranteno, pireno, fenantreno, antraceno e acenaftileno. Já as análises de sedimento presentes entre a camada de 103 a 106 cm, apontaram a presença dos seguintes HPAs: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno e perileno, criseno, benzo(a)antraceno, fluoranteno, pireno, fenantreno e antraceno.

HPAs de peso molecular mais alto, como o pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, estão associados a contaminação pirolítica (Bouloubassi & Salot, 1993), associada a combustão parcial de combustíveis fósseis. Os naftalenos e seus derivados alquilados são os principais HPAs presentes no petróleo bruto, podendo apresentar ainda fenantreno e

seus derivados alquilados e antraceno (UNEP, 1991). Já o perileno e seus derivados, ocorrem naturalmente nos sistemas aquáticos, pois são sintetizado por bactérias, fungos ou algas (Readman *et al.*, 2002) e são considerados como importantes indicadores diagenéticos encontrado em sedimentos.

Sendo assim, ambas as análises demonstraram presença de HPAs de fontes pirolíticas e petrogênicas. Para identificar precisamente possíveis fontes de contaminação é necessário determinar suas concentrações no ambiente e origens preferenciais. Isto pode ser avaliado através da quantificação dos mesmos, correlacionando-os através uma série de parâmetros geoquímicos (somatórios e relações diagnósticas) já determinados na literatura.

Conclusões

A análise do COT demonstrou claramente uma relação direta entre a porcentagem de finos e a concentração de carbono orgânico total dos sedimentos. Os dados obtidos na literatura também corroboram com os dados obtidos. Ainda assim, para uma melhor análise do comportamento dos compostos orgânicos ao longo do tempo e apontar as diversas fontes de contaminação precisamos fazer uso dos biomarcadores.

Os hidrocarbonetos são comumente encontrados no ambiente como uma mistura complexa de compostos derivados de múltiplas fontes (Medeiros *et al.*, 2005), refletindo as contribuições relativas de diferentes origens: biogênica, diagenética, petrogênica e pirolítica (Yunker *et al.*, 2002). Os índices geoquímicos relativos às análises de HPAs e outros biomarcadores devem ser calculados com o intuito de verificar a relação com o sedimento e assim auxiliar na interpretação dos resultados. A quantificação das principais espécies de biomarcadores nos diversos níveis dos testemunhos permitirá uma avaliação precisa da contaminação orgânica no Estuário da Lagoa dos Patos ao longo do tempo.

Deve-se ainda tentar correlacionar os valores obtidos nas futuras análises com os teores de carbono orgânico total e porcentagem de sedimento finos para se obter um perfil de comportamento geral da contaminação orgânica devido as diversas mudanças que o meio estuarino impõem.

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos (PRH -27) da Agência Nacional de Petróleo (ANP) por todo apoio financeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da FURG por toda estrutura disponibilizada e por fim a toda equipe do Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG –FURG) pela ajuda nas análises.

Referências Bibliográficas

- BAISCH, P.; MIERLEAN, N.; LIMA, G. 2006. Protocolo de coleta e análises dos sedimentos e material em suspensão. In: *Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Aspectos Metodológicos*. Série Livros 22. Museu Nacional. Rio de Janeiro. p. 51-62.
- BRAUN, J.A.F. 2006. Uso de esteroides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no Complexo Estuarino de Paranaguá. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), p. 98.

CLARK. 2001. *Marine Pollution*. Oxford University Press, Oxford, UK. p. 237.

COSTA, E.S. 2014. Geoquímica Depositional de Metais e Hidrocarbonetos no Estuário do Canal da Passagem (Vitória –ES) e no Sistema Estuarino dos Rios Piraquê-Açú e Piraquê-Mirim do Espírito Santo (Acracruz – ES). Tese (Doutorado em Oceanografia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, p. 112.

DALING, P.S.; FAKSNESS, L.G.; HANSEN, A.B.; STOUT, S.A. 2002. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. *Environmental Forensics* **3**, p. 263-278.

DEL ROSSO, C. (2005). Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS/Brasil). Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), p. 123.

KOWALSKA, M.; GULER, H.; COCKE, D.L. 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment* **141**, p. 223-240.

MEDEIROS, P.M.; BICEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A.J. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, **31**, p. 77-87.

PORTZ, L.C. 2005. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em amostras ambientais do estuário da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. Monografia (Graduação em Oceanologia), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), p. 88.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **44(1)**, p. 48 – 62.

TRIGUIS, J.A.; SOUZA, E.S. 2009. Aplicação da Geoquímica na Indústria do Petróleo e no Meio Ambiente Impactado. Apostila fornecida pela UFPE.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIROMENT PROGRAMME. 1991. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, **20**.

USEPA. 1996. SW – 846 Tests methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods: Method 3540C – Soxhlet Extration. U.S. *Environmental Protection Agency On-Line Edition* <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>

USEPA. 2007. SW-846 Tests methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods: Method 8015C - Nonhalogenated organics by gas chromatography. U.S. *Environmental Protection Agency On-Line Edition* <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>

USEPA. 2007. SW-846 Tests methods for evaluating solid wastes, physical/chemical methods: Method 8270D – Semivolatile organics compounds by Gas Chromatograph/Mass Spectrometry (GC/MS). U.S.*Environmental Protection Agency On-Line Edition* <http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>

YUNKER, M.B.; BACKUS, S.M.; GRAF PANNATIER, E.; JEFFRIES, D.S.; MACDONALD, R.W. 2002. Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, p. 1-31.