

## Caracterização da Contaminação por Petróleo e seus Derivados na Baía de Guanabara: Aplicação de Técnicas Organogeoquímicas e Organopetrográficas

João Graciano Mendonça Filho; Taíssa Rego Menezes; E. Adriana de Oliveira & Michele B. Iemma

*Universidade Federal do Rio de Janeiro – IGEO/DEGEO - Av. Brigadeiro Trompowski, s/n, Bloco G - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, CEP: 21949-900  
graciano@geologia.ufrj.br*

### Resumo

A Baía de Guanabara é a segunda maior baía da costa brasileira e uma das mais bonitas do mundo e abriga um amplo protegido refúgio natural ambiental, fator preponderante para o desenvolvimento da região. Devido à poluição desses ecossistemas, hoje a baía representa um importante foco de interesse ambiental. Com o objetivo de determinar o grau de preservação dos componentes orgânicos de sedimentos de fundo da Baía da Guanabara, 92 amostras foram coletadas para análises. Essas 92 amostras foram submetidas a técnicas de geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total – COT e Pirólise *Rock Eval*) para determinar a quantidade e qualidade da matéria orgânica, e 25 amostras foram submetidas à análise por microscopia (luz branca transmitida e luz ultravioleta incidente). Os valores de COT variaram de 0.04 a 6.1% indicando o alto grau de preservação da matéria orgânica. Na pirólise *Rock-Eval* os dados de IH (Índice de Hidrogênio) variaram de 25 a 249 mg HC/gCOT; S1 entre 0.02 e 5.6 mg HC/gR e o Índice de Produção (IP) atingiu 0,5. O resultado da investigação microscópica mostrou que ocorre a predominância de matéria orgânica amorfa (MOA) sobre palinóforos e fitoclastos. O material liptinitico mostrou uma coloração de fluorescência de tom amarelo-esverdeado. As percentagens de MOA, valores de COT e cor de fluorescência indicaram o alto grau de preservação da matéria orgânica. A integração dos resultados de geoquímica orgânica e técnicas microscópicas indicou que os sedimentos da Baía de Guanabara foram depositados num ambiente desóxico-anóxico e apresentam alta contaminação por hidrocarbonetos.

**Palavras-Chave:** Baía de Guanabara; Componentes Orgânicos; Contaminação; Petróleo e seus derivados

### Abstract

The Guanabara Bay is the second bigger bay of the Brazilian coast. The bay is one of most beautiful of the world and shelters an ample and protected natural environment, preponderant factor for the development of the region. Due the pollution of this ecosystem, today, the bay represents an important focus of environmental interest. In order to determinate the preservation degree of the organic components of bottom sediments from

Guanabara Bay, ninety-two samples were collected from these sediments, however, preliminarily, twenty-five samples were analyzed. These twenty-five samples were submitted to techniques of organic geochemistry (Total Organic Carbon - TOC and Rock-Eval pyrolysis) to determinate the amount and quality of the organic matter, and microscopy (transmitted white light and reflected ultraviolet light). The TOC values of the twenty-five samples range from 0.04 to 6.1% indicating the high preservation degree of the organic matter. The Rock- Eval pyrolysis data show Hydrogen Index (HI) values from 25 to 249 mg HC/gCOT; S1 values ranges from 0,02 to 5,6 mg HC/gR; Production Index (PI) rise up 0,5. The results of the microscopy investigation showed that occur a predominance of amorphous organic matte (AOM) over the palynomorphs and phytoclasts. The liptinitic material showed a light yellow-greenish yellow fluorescence color. The percentages of AOM, the TOC values and fluorescence color indicate a high degree of preservation of the organic matter. The integration of the results from organic geochemistry and microscopy techniques indicate that the sediments of the Baía de Guanabara present very high hydrocarbon pollution, deposited in dysoxic-anoxic environment.

**Key-words:** Guanabara Bay; organic components; contamination; oil and derived hydrocarbons

## 1 Introdução

A baía de Guanabara consiste atualmente um dos mais importantes focos de preocupação ambiental devido as constantes agressões que vem sofrendo. Antes do surgimento do homem na Terra, a própria natureza já poluía oceanos, praias, solos e corpos d'água continentais com o petróleo, pois, como já é de nosso conhecimento, o óleo gerado nas bacias sedimentares tende a migrar para a superfície sob a forma de exsudações em terra firme ou em regiões submarinas. Posteriormente, a poluição por hidrocarbonetos teve um acréscimo volumétrico expressivo desde que o homem iniciou a exploração de petróleo para os mais variados fins. A poluição por petróleo e seus derivados é uma das formas mais freqüentes de poluição das águas da Baía de Guanabara face à diversidade de fontes poluidoras existentes.

Por este motivo à indústria do petróleo tem se defrontado com problemas inerentes às atividades desenvolvidas neste setor, de poluição de corpos d'água e solos por hidrocarbonetos fósseis. Nos últimos tempos a indústria do petróleo tem se deparado com problemas relacionados ao desenvolvimento no setor petrolífero, causando danos por vezes irreparáveis ao meio ambiente, ou que exigiriam um alto investimento para reparar a agressão ambiental, como é o caso da Baía de Guanabara. Há cerca de vinte anos, após detalhado levantamento realizado, estimou-se que são lançados na Baía de Guanabara uma quantidade de 9,5 t dia de óleo proveniente de duas refinarias de petróleo (REDUC e Manguinhos), dois portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), 15

terminais de Petróleo, 40 estaleiros, além da contribuição de outras indústrias e de mais de 2000 postos de serviços (FEEMA, 1990).

Este trabalho tem por objetivo a quantificação e qualificação da contaminação por petróleo e seus derivados ocasionada pela atividade petrolífera na Baía de Guanabara.

## 2 Localização da Área

A Baía de Guanabara, inserida na Bacia de Guanabara, que se encontra entre os paralelos de  $22^{\circ}24'$  e  $22^{\circ}57'$  de latitude Sul e os meridianos  $42^{\circ}33'$  e  $43^{\circ}19'$  W, situa-se ao sul do estado do Rio de Janeiro entre os paralelos  $22^{\circ}40'$  e  $22^{\circ}55'$  de latitude sul e os meridianos  $43^{\circ}20'$  e  $43^{\circ}05'$  a oeste (Figura 1).

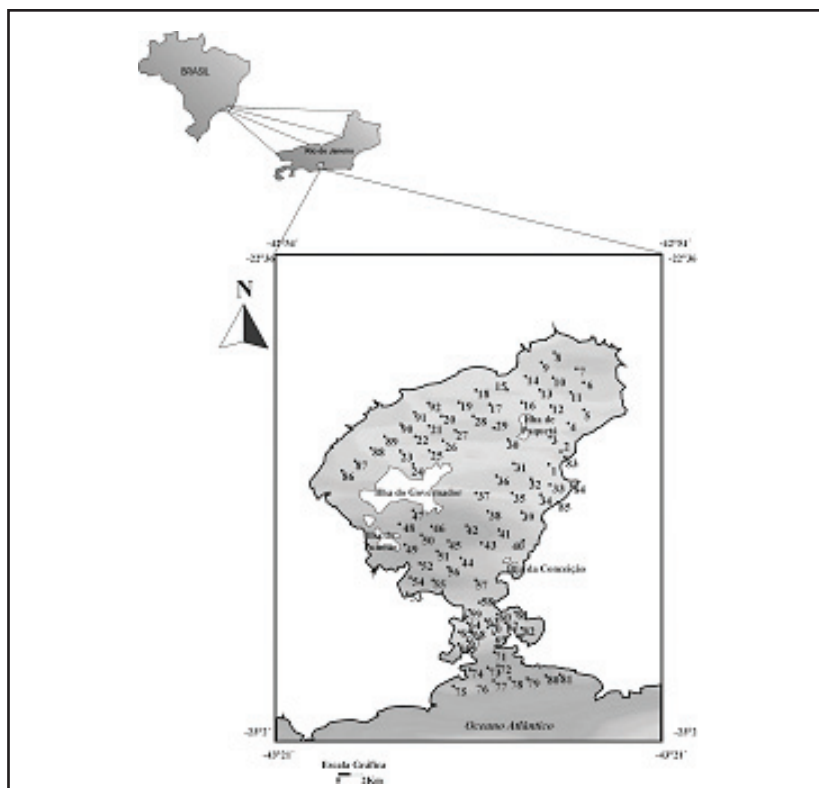


Figura 1 Mapa de localização da Baía com o posicionamento dos pontos de amostragem

### 3 Metodologia

Com o intuito de determinar o grau de preservação em que se encontram os componentes orgânicos, 92 amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara foram coletadas utilizando o amostrador de fundo - Van Veen, durante o período de 16 a 18 e de 23 a 24 de novembro de 1999, no projeto *Caracterização Ambiental e Monitoramento nas Baías de Guanabara e Sepetiba* desenvolvido no DEGEO/IGEO/UFRJ com o apoio da FAPERJ.

Deste total, 25 amostras foram analisadas, numa fase preliminar, para o estudo da matéria orgânica particulada e molecular presentes nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, utilizando-se técnicas de geoquímica orgânica composicional e molecular (i.e., total de hidrocarbonetos, Carbono Orgânico Total e pirólise Rock-Eval importante na caracterização da origem e do estado atual de preservação no ambiente).

A técnica de palinofácies, utilizada neste estudo, envolve o exame qualitativo e quantitativo (contagem de 300 a 500 partículas) tanto na matéria orgânica total quanto na distribuição das diversas classes de componentes orgânicos nos sedimentos estudados e sua correlação com as análises organogeoquímicas (Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise Rock-Eval e biomarcadores).

As técnicas de microscopia foram utilizadas com a finalidade de caracterizar os componentes orgânicos particulados presentes nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, determinar a contribuição dos componentes orgânicos particulados derivados dos diversos grupos da matéria orgânica (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa), determinar a composição e conteúdo orgânico dos componentes através do Carbono Orgânico Total (COT) e caracterizar através da coloração de fluorescência o estado de preservação em que os componentes orgânicos se apresentam.

### 4 Resultados Obtidos

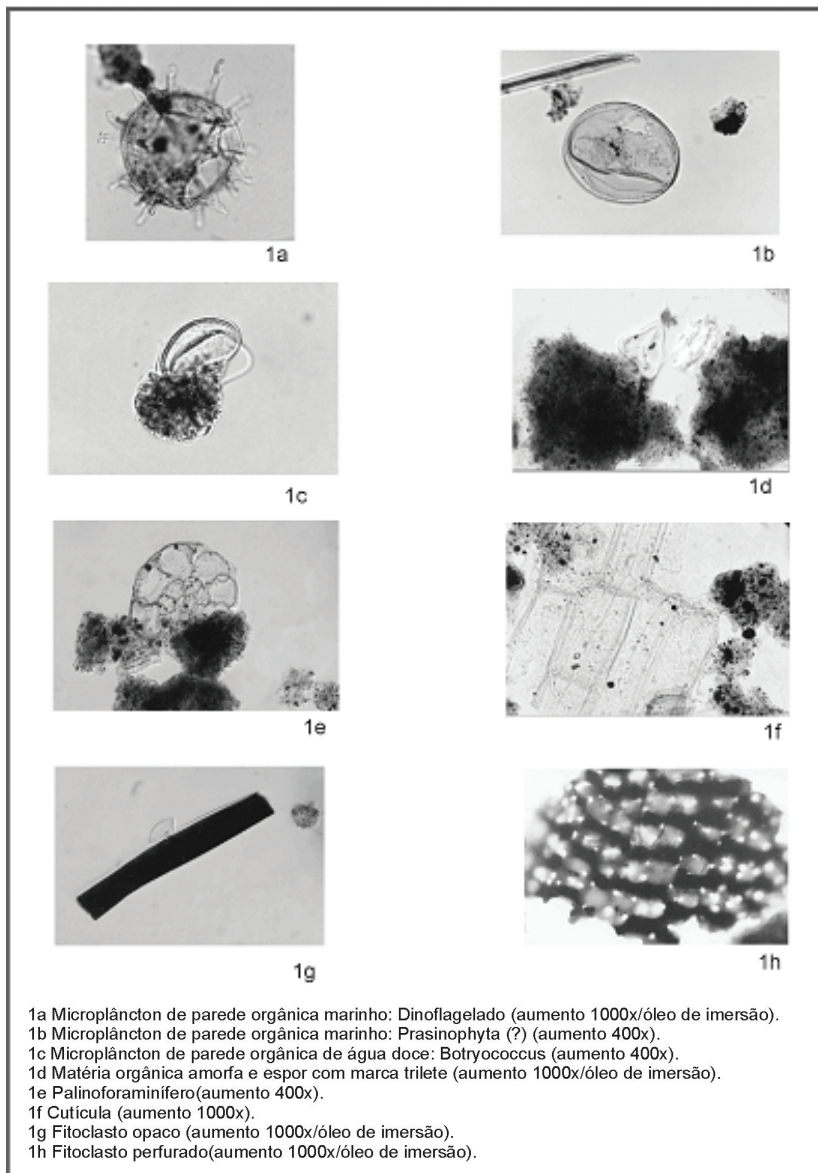
As técnicas de microscopia em luz branca transmitida e luz ultravioleta incidente (fluorescência), determinaram qualitativamente e quantitativamente (contagem de 300 a 500 partículas em lâminas organopalinológicas) os seguintes componentes orgânicos particulados: fitoclastos opacos e não opacos, cutículas/membranas, esporomorfos, microplâncton de parede orgânica marinho e de água doce, matéria orgânica amorfa (MOA) e zoomorfos (Estampa 1). A análise quantitativa mostrou o predomínio de

Tabela 1 Grupos dos componentes orgânicos em relação à matéria orgânica total. (Mendonça Filho *et al.*, 2001).

Amostra	Litologia	*Prof. (m)	Fitoclastos (%)	Palinomorfos (%)	Amorfa (%)	Zoomorfos (%)
01	Lama	4,0	20,0	13,7	66,0	0,3
05	Lama	2,0	25,5	8,2	66,0	0,3
07	Lama	2,0	22,3	3,44	74,01	0,3
09	Lama	2,0	23	9,0	67,5	0,5
15	Lama	3,0	19,2	17,0	63,7	-
20	Lama	4,0	8,4	19,2	82,4	-
25	Lama	7,0	13,99	2,65	82,6	0,76
30	Lama	8,0	23,72	2,67	72,24	0,53
37	Lama	15,0	15,5	2,75	81,8	-
40	Lama	4,0	64,7	14,3	20,3	0,72
41	Lama	13,0	17,1	3,58	79,4	-
50	Lama	5,0	34,7	12,7	51,2	1,4
53	Lama	7,0	48,9	5,9	39,9	5,2
56	Lama Arenosa	11,0	61,87	20,03	17,81	0,31
57	Lama	26,0	49,75	20,25	29,6	0,48
59	Lama Arenosa	26,0	57,7	16,66	23,2	2,32
62	Areia	8,0	-	-	-	-
66	Areia	8,0	17,8	2,91	78,9	0,41
72	Areia	12,0	-	-	-	-
75	Areia	16,0	-	-	-	-
81	Areia	17,0	-	-	-	-
85	Lama	1,0	39,3	9,1	43,1	5,0
86	Lama	1,0	41,0	6,53	50	3,0
90	Lama	1,0	64,2	12,2	17,2	6,3
92	Lama	1,0	54,25	7,9	37,5	0,31

\* Profundidade da lâmina d'água

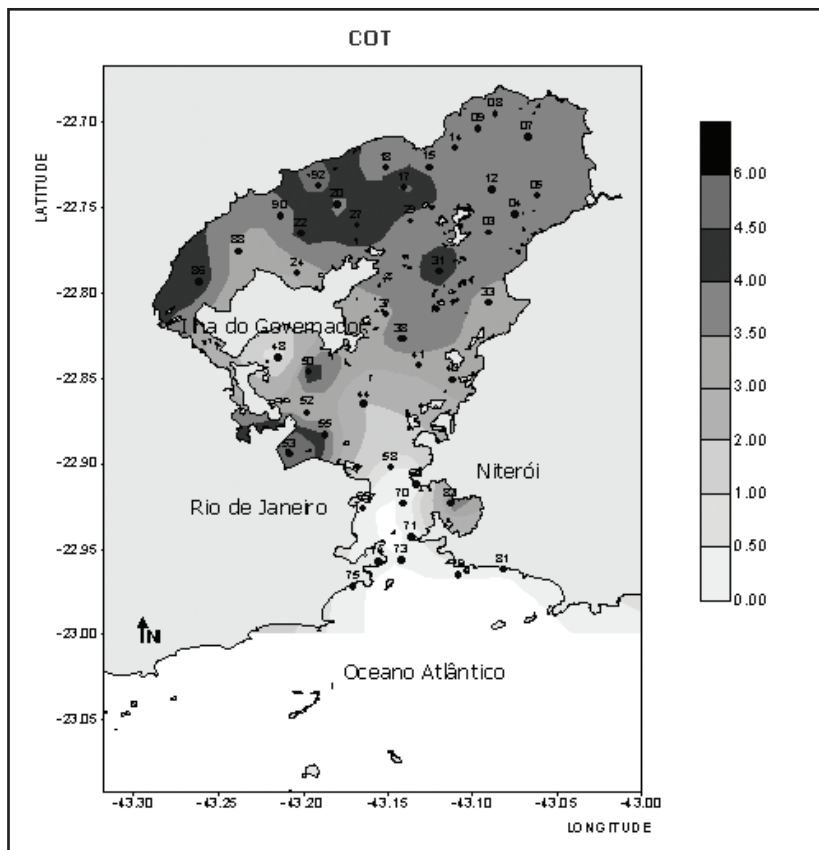
## ESTAMPA 1



MOA quando comparados com os outros tipos de componentes orgânicos (Tabela 1), indicando uma intensa atividade microbiológica.

Tendo como base à microscopia em luz ultravioleta incidente, o material liptínico (esporomorfos e microplâncton) apresentou uma intensa coloração de fluorescência variando desde o amarelo claro ao amarelo esverdeado.

Os valores de COT variaram de 0,04 a 6,1%, com valores mais elevados provenientes das amostras coletadas junto a zona portuária e ao Pólo Industrial de Duque de Caxias, indicando uma contribuição não somente da produtividade orgânica primária, mas principalmente dos contaminantes orgânicos, na quantificação do COT



**Figura 2** Valores de Carbono Orgânico Total (COT). (Mendonça Filho *et al.*, 2002).

Amostra	Prof.* (m)	COT (%)	S1	S2	S3	IH	IO	IP
01	4,0	3,0	1,0	4,6	5,4	152	175	0,18
05	2,0	4,0	0,9	5,0	7,5	128	190	0,15
07	2,0	3,8	1,0	5,1	5,9	135	155	0,16
09	2,0	4,0	1,3	4,1	6,7	103	168	0,24
15	3,0	3,8	2,1	7,6	4,6	201	121	0,21
20	4,0	3,8	1,6	7,5	5,3	199	139	0,18
25	7,0	4,2	1,9	10,2	7,9	241	187	0,15
30	8,0	3,9	1,9	9,7	5,4	249	140	0,17
37	15,0	3,3	1,4	7,1	5,7	213	173	0,17
40	4,0	3,3	1,3	5,7	4,0	174	121	0,19
41	13,0	3,3	1,1	6,7	5,7	205	174	0,14
50	5,0	4,7	2,5	10,3	6,0	221	128	0,19
53	7,0	6,1	5,6	13,0	7,0	211	114	0,30
56	11,0	3,0	1,1	5,4	4,2	178	138	0,17
57	26,0	2,0	0,68	3,8	4,0	192	202	0,15
59	26,0	1,3	0,42	1,6	2,4	130	186	0,20
62	8,0	0,04	0,01	0,01	0,2	25	425	0,50
66	8,0	0,06	0,02	0,05	0,2	83	333	0,28
72	12,0	0,05	0,02	0,04	0,2	80	380	0,33
75	16,0	0,11	0,04	0,09	0,4	82	327	0,31
81	17,0	0,05	0,02	0,04	0,2	80	320	0,33
85	1,0	3,3	1,6	5,3	4,5	163	139	0,23
86	1,0	4,5	3,5	10,7	6,1	239	137	0,25
90	1,0	3,6	1,7	6,0	5,9	167	164	0,22
92	1,0	4,8	2,0	10,7	6,5	222	134	0,16

\* Profundidade da lâmina d'água; S1 e S2 - mgHc/g.Rocha; S3 - mgCO2 /g.RochalH - S2/COT (mgHc/g.COT); IO - S3/COT (mgCO2/g.COT); IP - S1/S1+S2

Tabela 2 Carbono Orgânico Total e Pirólise Rock-Eval da Baía de Guanabara. (Mendonça Filho *et al.*, 2001)



(Figura 2). Já os resultados de pirólise Rock-Eval (Tabela 2), mostraram elevados valores de S1 (quantidade de hidrocarbonetos presentes nas amostras) e IP (Índice de Produção), possibilitando assim quantificar o teor de hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, reflexo do intenso processo de contaminação que a baía vem sofrendo nos últimos anos. Os valores do Índice de Hidrogênio (IH) variaram de 25 a 249 mg HC/gCOT; Índice de Oxigênio (IO) de 114 a 425 mg CO<sub>2</sub>/gCOT; o pico S1 apresentou valores de 0,02 a 5,6 mg HC/gR; pico S2 (quantidade de hidrocarbonetos que as amostras produziram durante a pirólise) de 0,01 a 13 mg HC/gR e pico S3 (quantidade de CO<sub>2</sub> produzido) de 0,2 a 7,9 mg CO<sub>2</sub>/gR. Os baixos valores de S2 e IH, juntamente com valores elevados de S3 e IO, mostram um baixo grau de transformação da matéria orgânica. O valor mais elevado do índice de produção (IP), que relaciona a quantidade de hidrocarbonetos nos sedimentos analisados, foi de 0,5. Espitalié *et al.* (1977) interpretaram os mais altos valores do IP (>0,2) como sendo resultado de uma evolução de sedimentos imaturos para maduros ou uma acumulação de hidrocarbonetos. No entanto, para os sedimentos da Baía de Guanabara aqui analisados, os elevados valores de IP são interpretados como sendo resultantes da presença de contaminação de hidrocarbonetos nesses sedimentos, uma vez que um estágio evoluído de maturação térmica estaria descartado para este tipo de material.

Os resultados da investigação microscópica apontam para um tipo de material orgânico rico em lipídios (elevado teor de hidrogênio) resultado da degradação microbiológica, *in situ*, principalmente da matéria orgânica fitoplanctônica, em um ambiente desóxico-anóxico com alta taxa de preservação (4% COT), o que é sugerido também pelo elevado grau de preservação dos componentes orgânicos indicados por suas colorações de fluorescência.

## 5 Conclusão

Os resultados de Pirólise Rock-Eval mostraram valores muito elevados de S1 (até 3,49 mg HC / g rocha) e do Índice de Produção (IP de até 0,50), o que caracteriza um elevado nível de contaminação por hidrocarboneto nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, uma vez que as amostras analisadas dos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara apresentam valores muito baixos de S2 (de até 12,94 mg HC / g rocha) e IH (até 268,68 mg HC / g COT) e muito elevados de S3 (até 7,86 mg CO<sub>2</sub> / g rocha) e IO (de até 614 mg CO<sub>2</sub> / g COT), indicando o baixo grau de transformação da matéria orgânica. As análises geoquímicas de hidrocarbonetos nos sedimentos indicaram a presença de hidrocarbonetos em concentrações de até 2000 ppm, sugerindo também um elevado grau de contaminação dos sedimentos.

Com base nos resultados das análises, pode-se concluir que o predomínio da matéria orgânica amorfa indica uma intensa atividade microbiológica. A intensa coloração de fluorescência nos componentes orgânicos, juntamente com o elevado valor de COT indica uma alta taxa de preservação e baixo teor de oxigênio livre no ambiente, respectivamente.

Dos resultados geoquímicos, o alto valor de S1 e IP caracterizam um elevado nível de contaminação por hidrocarboneto nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara. Os baixos valores de S2 e IH, juntamente com valores elevados de S3 e IO, indicam uma baixa taxa de transformação da matéria orgânica.

Levando-se em consideração a interação dos resultados obtidos, caracteriza-se para a Baía de Guanabara, um ambiente desóxico-anóxico extremamente contaminado por petróleo e seus derivados.

## 6 Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Antonio Baptista Neto, do LAGEMAR / UFF e à Prof<sup>a</sup> Claudia Gutterres Vilela, do Depto de Geologia / UFRJ, pela coleta e cessão das amostras.

Ao Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) – Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) pelas análises de geoquímica orgânica.

À FAPERJ pelo apoio financeiro.

## 7 Referências

- Espitalié, J.; Madec, M.; Tissot, B.; Mennig, J. J. & Leplat, P. 1977. Source rock characterization method for petroleum exploration. In: 9<sup>th</sup> ANNUAL OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, Houston 1977, *Proceedings* p. 439 – 44. (Paper OTC 2935).137-158, 1996.
- FEEMA, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. 1990. Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara. Pg 11-18 e 123-128.
- Iemma, M. B. 2001. “*Estudos dos Componentes Orgânicos Particulados nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: uma contribuição à caracterização da degradação ambiental*”. Rio de Janeiro, 70p. (Monografia de Graduação, Instituto de Geociências – Departamento de Geologia, UFRJ).
- Mendonça Filho, J.G.; Elias, V.O.; Macedo, A.C.O.; Iemma, M.B.; Menezes, T.R.. 2001. Estudo dos Componentes Orgânicos Particulados Presentes nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: Uma Contribuição à Caracterização da Degradação Ambiental - Resumo Expandido. In: VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Curitiba, 2001. *Anais...Curitiba*, CR-ROM – ref 031.
- Mendonça Filho, J.G.; Iemma, M.B. Carvalho; M. A.; Menezes, T.R. 2002. Aplicação de Técnicas Organogeoquímicas & Organopetrográficas na Caracterização da Degradação Ambiental da Baía de Guanabara. In: 41<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, João Pessoa, *Anais...p.245*