

ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM SEDIMENTOS DA ZONA COSTEIRA ADJACENTE À BAÍA DE GUANABARA, RJ.

Leticia Gomes da Luz¹; Renato da Silva Carreira²; Cássia de Oliveira Farias³.

¹Oceanógrafa, Departamento de Oceanografia e Hidrografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - leticiagluz@yahoo.com.br

²Departamento de Oceanografia e Hidrografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - carreira@uerj.br

³Doutoranda em Química Analítica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - cassiafarias@ig.com.br

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os dados preliminares sobre a avaliação da influência da exportação de matéria orgânica de origem natural e antrópica da baía de Guanabara para a região costeira adjacente. Foi coletado um testemunho curto a 20 milhas da costa e analisados nos primeiros 10 cm (frações cm a cm) os teores de carbono orgânico, por oxidação a seco, e hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, resolvidos e MCNR), por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama. Nas primeiras camadas (0 a 4 cm) as concentrações de n-alcenos variaram entre 1,6 e 4,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, os alifáticos resolvidos entre 4,6 e 21,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a MCNR entre 8,5 e 118,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Estes valores indicam uma deposição recente de hidrocarbonetos petrogênicos, principalmente na camada superficial (0-1 cm), onde são observadas maiores concentrações de hidrocarbonetos e um IPC de 1,0. Abaixo de 4 cm, são encontradas menores concentrações, com uma tendência geral decrescente das concentrações para o fundo. Além disto, a presença significativa de hidrocarbonetos biogênicos de origem terrestre (n-C₂₇ a n-C₃₁) nos sedimentos estudados é outro reflexo da influência da baía sobre a região costeira considerada neste trabalho.

ABSTRACT

In this study we show the preliminary data obtained from a project aimed at evaluating the export of natural and anthropogenic organic matter from Guanabara bay to the adjacent coastal region. It was collected a sediment core distant 20 miles offshore the bay and the first 10 cm were analysed for the contents of total organic carbon (dry combustion method) and aliphatic hydrocarbons (n-alkanes, resolved compounds and unresolved complex mixture) by gas chromatography/flame ionization detection. In the surface sediment layers (0 to 4 cm) the concentration of n-alkanes varied from 1.6 to 4.9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the resolved aliphatics from 4.6 to 21.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and MCNR from 8.5 to 118.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Below 4 cm depth, the hydrocarbons concentrations were lower, with a tendency to decreasing concentrations with depth in the sediment column. The results obtained indicate the recent deposition of petrogenic hydrocarbons in the studied sediments, especially in the top surface (0-1 cm), where we found the highest hydrocarbons concentrations and a CPI value of 1.0. In addition, the presence of high concentrations of biogenic (terrestrial) hydrocarbons (n-C₂₇ a n-C₃₁) is another indication of the influence of the organic materials exported from Guanabara bay in the studied area.

Palavras-Chave: hidrocarbonetos alifáticos, zona costeira, baía de guanabara.

INTRODUÇÃO

A zona costeira se estende até aproximadamente 200m de profundidade na plataforma continental compreendendo ambientes de transição entre o continente e o oceano, como estuários, lagoas entre outros ⁽¹⁾.

A baía de Guanabara é um ambiente estuarino tropical que se localiza no litoral do Estado do Rio de Janeiro, possui um espelho d'água atual de 377 km², sendo circundada por uma alta concentração populacional ⁽²⁾.

Possui um histórico de altas concentrações de material orgânico nos compartimentos água e sedimento que são produzidos naturalmente ou decorrentes da ação antrópica através de lançamentos de efluentes industriais, esgotos domésticos, substâncias de origem petrogênica e outros compostos.

A baía é classificada como um estuário dominado por marés e apresenta um complexo comportamento hidrodinâmico que através de mecanismos de transporte, pode influenciar na deposição de hidrocarbonetos nos sedimentos da costa. Assim, o ponto escolhido para realização deste estudo situa-se a cerca de 20 milhas

distante da costa na coordenada 23°19'41" S e 43°11'51" W (Figura 1).

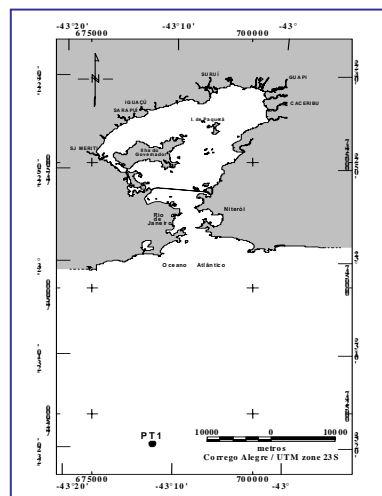


Figura 1. Ponto de coleta localizado na zona costeira adjacente à baía de Guanabara, RJ.

A identificação das fontes (naturais ou antrópicas) através de hidrocarbonetos alifáticos marcadores ocorre por suas características moleculares, pois apresentam moléculas relativamente pequenas e estáveis⁽³⁾.

Através da determinação de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento coletados em perfil de profundidade, este estudo teve como objetivo geral identificar as contribuições relativas das fontes naturais e antrópicas de matéria orgânica para a zona costeira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas análises de hidrocarbonetos alifáticos nos primeiros 10 cm (frações de 1 em 1 cm) de um testemunho curto de sedimento coletado

em campo utilizando um amostrador de gravidade em março de 2002.

A metodologia para determinação de carbono orgânico foi adaptada de Verardo et al, 1990⁽⁴⁾. As amostras foram descarboxiladas com adição de HCl 20% até pH igual a 2 e levadas a eutufa a 105° C até peso constante. Cerca de 10 a 15 mg foram pesadas em cápsulas de estanho em balança analítica 0,001 mg e as concentrações de carbono orgânico foram mensuradas pelo método de combustão a seco em um aparelho de CHNS – Analisador Elementar Carbo Erba instruments, modelo EA 1110. Foram utilizadas concentrações conhecidas do padrão cistina para relacionar os picos gerados em uma curva de calibração.

A determinação de hidrocarbonetos alifáticos foi adaptada de diversos procedimentos da literatura^(5,6 e 7).

A metodologia aplicada envolve 3 etapas de análise:

1. Extração das amostras: cerca de 3-4 g de sedimento seco foram extraídos em Soxhlet por 24 h com diclorometano. Foram pré-adicionados a cada amostra 2500 ng do padrão sub-rogado de recuperação n-dC₃₀. Os extratos obtidos foram evaporados em um evaporador rotativo a 30° C até o volume de aproximadamente 3-5 mL.

2. Purificação dos extratos: esta etapa foi realizada para separar a fração alifática dos outros compostos presentes na amostra. A amostra foi a 2mL em n-hexano e a separação foi realizada em cromatografia de coluna preenchida com uma pequena quantidade de algodão, 2,50 g de sílica gel (0,063-0,200 mm) e 4,65 g de alumina (alumínio óxido 90 ativo neutro) previamente descontaminados. A amostra foi adicionada à coluna e a fração de alifáticos (F1) foi separada pela passagem de 25 mL de n-hexano. A F1 recolhida em balão volumétrico foi rotoevaporada a cerca de 2-3 mL e reduzida em fluxo de nitrogênio a 1 mL. Após avolumada a 1 mL, foram adicionados 4000 ng do padrão interno de quantificação 9,10-diidroantraceno.

3. Determinação quali-quantitativa de hidrocarbonetos alifáticos: os resultados da determinação quali-quantitativa das amostras foram obtidos por cromatografia em fase gasosa de alta resolução, com metodologia adaptada e modificada de EPA 8015. A determinação qualitativa foi realizada com padrões externos de controle de uma mistura de n-alcenos de 12 a 30 átomos de carbono e sub-rogado n-dC₃₀ de massas

conhecidas. O fator de resposta relativo (FRR) foi calculado para cada composto através da fórmula: $FRR = (A_{Cn}/A_{PI}) * (M_{PI}/M_{Cn})$, onde A_{Cn} e A_{PI} são as áreas relativas aos picos do hidrocarboneto a ser determinado e do padrão interno diidroantraceno e M_{PI} e M_{Cn} são as massas do padrão interno e do hidrocarboneto, respectivamente. Os compostos são identificados pela comparação dos tempos de retenção coincidentes da mistura de padrões e da amostra. A determinação quantitativa foi realizada pela relação entre a massa e a área do diidroantraceno com cada hidrocarboneto da amostra através da fórmula de FRR descrita acima.

Foram realizados brancos concomitantemente com as análises, apresentando concentrações menores que o limite de quantificação (10 ng mL⁻¹). O rendimento médio para as extrações, baseado no padrão sub-rogado de recuperação n-dC₃₀, foi de 91,5 ± 9,7 % aceitável para este tipo de análise. A exatidão do procedimento empregado foi verificada através da comparação com resultados publicados de sedimento padrão IAEA-417⁽⁸⁾ para componentes e parâmetros conhecidos. Os resultados dos componentes e parâmetros conhecidos para alifáticos (Σ n-alcenos, Σ resolvidos totais, n-C₁₇ e n-C₁₈) encontraram-se na faixa de concentração certificada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos parâmetros analisados estão na Tabela 1, onde são apresentados os dados de Σ ALIF TOT – somatório de alifáticos totais (Σ RES e MCNR); Σ n-ALC – somatório de n-alcenos; Σ RES – somatório de hidrocarbonetos resolvidos; MCNR – somatório de hidrocarbonetos não resolvidos ou mistura complexa não resolvida; Σ TER – somatório de hidrocarbonetos terrestres (n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁); IPC – índice preferencial de carbono e %COT – teor de carbono orgânico total.

A camada superficial do testemunho (0-1 cm) apresentou o maior teor de COT de 1,39 % (Tabela 1). Para as demais profundidades, os valores encontrados apresentaram certa homogeneidade, com uma suave tendência crescente para o fundo do testemunho (0,47 ± 0,08 %). A grande variação da concentração entre a camada de 0-1 cm e 1-2 cm pode estar associada ao alto retrabalhamento bacteriano na interface água-sedimento. Estudos realizados em regiões próximas ao local amostrado^(9 e 10) mostram que podem ser encontrado um resultado similar em áreas anômalas de sedimentação lamosa ocorrentes a SW da baía de Guanabara próximas a isolinha de 100 m.

Contribuição de Origem Petrogênica

O nível de contaminação por petróleo pode ser estimada através de vários indicadores como o total de hidrocarbonetos alifáticos, MCNR e somatório de n-alcenos.

- Hidrocarbonetos alifáticos totais (Σ ALIF TOT): é analisada para investigar níveis de contaminação nas amostras. O Σ ALIF TOT representa o somatório das concentrações de hidrocarbonetos resolvidos (Σ RES) e não resolvidos (MCNR). As concentrações encontradas de Σ ALIF TOT variaram bastante entre as camadas

sedimentares como pode ser observado na Figura 2. O maior valor foi encontrado na camada 0-1 cm ($139,38 \mu\text{g.g}^{-1}$) e valores menores que $2,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ em camadas mais profundas.

O valor encontrado na camada superficial pode estar associado com a proximidade da baía de Guanabara, que se espera ser a fonte primária dos compostos para o ponto em estudo.

Valores de $\Sigma\text{ALIF TOT}$ acima de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ são indicadores da presença de contaminação de petróleo e sedimentos não poluídos apresentam concentrações de até $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ (11). Porém, em sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica, a ocorrência de altas concentrações pode interferir na interpretação dos resultados.

Portanto, considerando apenas este critério, poderíamos afirmar que a camada superficial do sedimento está contaminada por hidrocarbonetos petrogênicos. É importante frisar que a interpretação das fontes de hidrocarbonetos para o ambiente através da análise individual de $\Sigma\text{ALIF TOT}$ é insuficiente e limitada para uma avaliação mais detalhada das origens petrogênicas ou biogênicas.

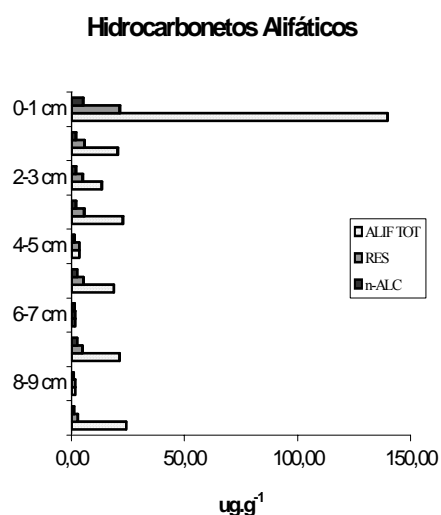


Figura 2. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (ALIF TOT), hidrocarbonetos resolvidos (RES) e n-alcanos (n-ALC), em $\mu\text{g.g}^{-1}$, nas camadas sedimentares.

- Mistura complexa não resolvida (MCNR): representa os compostos não resolvidos do perfil cromatográfico. A presença da MCNR pode ser um parâmetro para investigação das origens dos hidrocarbonetos (12).

A MCNR foi verificada na maioria das camadas sedimentares (camada superficial, 1-2 cm, 2-3 cm, 3-4 cm, 5-6 cm e 7-8 cm). A conformação da MCNR se apresentou de forma unimodal e distribuída na faixa de n- C_{18} e n- C_{34} .

A camada 0-1 cm apresentou concentração da MCNR de $118,40 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 1), onde foi encontrada a maior importância relativa da MCNR (86,0 %) sobre o total de alifáticos. Para as demais camadas, a importância relativa sobre o total de alifáticos variou de 65 a 78,5 %.

A presença significativa da MCNR, principalmente em superfície, pode estar associada a resíduos degradados de petróleo (13), podendo indicar novamente a influência da baía de Guanabara sobre a região de estudo.

Para diagnosticar entradas de poluentes, freqüentemente se utiliza as concentrações absolutas da MCNR como também sua relação com o somatório dos resolvidos – $\text{MCNR}/\Sigma\text{RES}$ (Tabela 1), onde valores maiores que 4 expressam a presença de resíduos petrogênicos (12). Considerando este critério, o valor encontrado na camada superficial do testemunho (5,6) é mais um indicativo da contribuição petrogênica recente para este local.

- n-alcanos ($\Sigma\text{n-ALC}$): n-alcanos individuais (n- C_{14} a n- C_{35}) estão presentes em praticamente todas as amostras e o somatório de seus componentes ($\Sigma\text{n-ALC}$) pode fornecer uma boa indicação de entradas petrogênicas recentes (12).

Como apresentado na Tabela 1, as concentrações de $\Sigma\text{n-ALC}$ variaram entre $0,61$ e $4,87 \mu\text{g.g}^{-1}$. Acompanhando a distribuição dos outros parâmetros, a maior concentração se apresentou na camada de 0-1 cm, a faixa entre 1 e 4 cm apresentou pequenas variações ($1,64 \pm 0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$) e as menores concentrações foram observadas nas camadas onde a MCNR não foi mensurada (4-5 cm, 6-7 cm, 8-9 cm e 9-10 cm) (Figura 2). Os valores encontrados neste estudo são comparáveis com outras áreas como a região externa ao canal de São Sebastião, SP (14) e com sedimentos superficiais em áreas do Mar Negro (12).

O índice preferencial de carbono (IPC) é definido como a razão entre n-alcanos de cadeias ímpares e pares ($\Sigma\text{n-C}_{15} - \text{n-C}_{35} / \Sigma\text{n-C}_{14} - \text{n-C}_{34}$). Em amostras onde é observado um IPC próximo a 1, como na camada de 0-1 cm (Tabela 1), pode refletir em entradas petrogênicas (15).

Contribuição de Origem Biogênica

A origem biogênica predominante pode ser investigada através de razões ímpar/par para n-alcanos de baixo peso molecular ($\text{IPC} < \text{C}_{23}$) e para n-alcanos de alto peso molecular ($\text{IPC} > \text{C}_{24}$). Os resultados destes critérios apresentados na Tabela 1 demonstram a predominância de n-alcanos de cadeias ímpares de alto peso molecular, indicando uma contribuição de representantes típicos de vegetação.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros analisados, em $\mu\text{g.g}^{-1}$, para as camadas sedimentares.

Cm	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10
Σ ALIF TOT	139,38	20,10	13,05	22,40	3,09	18,44	1,18	20,93	1,33	23,80
MCNR	118,40	14,73	8,48	17,13	nd	13,54	nd	16,42	nd	nd
Σ RES	20,99	5,37	4,57	5,28	3,09	4,90	1,18	4,51	1,33	2,38
n-ALC	4,87	1,66	1,59	1,68	0,94	2,20	1,01	2,17	0,61	0,82
Σ TER	1,16	0,75	0,83	0,85	0,11	0,90	0,27	0,45	0,20	1,10
%MCNR/ALIF TOT	86,0	73,3	65,0	76,4	nd	73,4	nd	78,5	nd	nd
MCNR/ Σ RES	5,6	2,7	1,9	3,2	nd	2,8	nd	3,6	nd	nd
IPC	0,99	2,28	2,07	1,97	1,44	2,94	1,97	1,55	1,55	0,83
IPC < 23	0,93	1,08	0,98	0,89	0,97	0,97	0,64	0,96	0,91	0,80
IPC > 24	1,03	2,80	2,29	2,19	1,64	3,71	2,45	1,86	1,75	0,85
% COT	1,34	0,34	0,38	0,38	0,43	0,43	0,54	0,55	0,53	0,51

nd - não detectado

vascular continental mais significativa que a contribuição marinha (composta principalmente de cadeias ímpares de baixo peso molecular) ⁽¹⁵⁾.

O somatório de hidrocarbonetos terrestres (Σ TER) é definido como o somatório de n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁ e também pode ser analisado para avaliar a contribuição de n-alcenos de origem terrestre ⁽¹¹⁾. Considerando os valores apresentados na Tabela 1, este critério demonstra uma maior importância significativa do Σ TER sobre o Σ n-ALC na faixa sedimentar de 1 a 4 cm ($49,4 \pm 3,6\%$), refletindo em uma efetiva contribuição de detritos biogênicos terrígenos nesta fração.

CONCLUSÕES

No testemunho sedimentar coletado na região externa da baía de Guanabara foi realizada a análise da fração de hidrocarbonetos alifáticos a fim de investigar a importância relativa das contribuições petrogênicas e/ou biogênicas para a região estudada.

O perfil do teor de COT encontrado (tendência suavemente crescente para o fundo do testemunho) não era esperado uma vez que as camadas superficiais são mais favorecidas pela exportação de matéria orgânica. Porém, é importante frisar que as ferramentas utilizadas neste estudo são insuficientes para a formulação de hipóteses prováveis para a explicação deste comportamento e recomenda-se para futuros estudos um maior detalhamento na determinação de COT e dos processos de acumulação da matéria orgânica no local em estudo.

O testemunho apresentou como característica principal altos valores de alifáticos totais, MCNR e n-alcenos na fração superficial (0-1 cm) e valores homogêneos para as camadas entre 1 e 4 cm. Para as camadas 4-5 cm e 6-7 cm, foram observadas concentrações excepcionalmente mais baixas.

A taxa de sedimentação estimada para a região em estudo é de $0,2 \text{ cm.ano}^{-1}$. Avaliando as entradas petrogênicas dos primeiros 10 cm do testemunho, que corresponde a aproximadamente aos últimos 50 anos, observa-se um perfil com tendência crescente de aportes de hidrocarbonetos do fundo para o topo do testemunho. Este resultado é esperado uma vez que a baía de Guanabara é o principal local exportador de material e o desenvolvimento industrial petrolífero se intensificou nesta baía a partir dos anos 1970 com a instalação da REDUC.

Os maiores níveis de concentração de hidrocarbonetos encontrados na superfície do testemunho em relação às outras profundidades indicaram um significativo aporte recente de compostos petrogênicos na área.

A alta atividade bacteriana na interface água-sedimento, intensa produtividade primária favorecida pelo material exportado da baía de Guanabara e a característica fluida da camada 0-1 cm são provavelmente alguns dos fatores responsáveis pela alta concentração desta camada.

A hipótese da alta concentração encontrada na camada superficial estar relacionada ao derrame de 2000 na região interna da baía também não pode ser descartada. É recomendado um estudo mais detalhado para investigar esta relação.

As altas concentrações de Σ TER e os valores encontrados para $\text{IPC} > \text{n-C}_{24}$ demonstram a significativa contribuição biogênica terrígena de plantas superiores que aporta neste local.

Os resultados encontrados neste estudo preliminar sobre a investigação das contribuições para a área em estudo indicam um alto aporte, tanto petrogênico quanto biogênico terrestre, refletindo a forte influência continental, oriunda principalmente da baía de Guanabara. Um maior detalhamento de dados é recomendado para a continuação deste estudo,

possibilitando assim um maior aprofundamento dos resultados adquiridos até aqui.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Pernetta, J. C. & Milliman, J. D. 1995. Land-ocean interactions in the coastal zone – implementation plan. Estocolmo: Netherlands Institute for Sea Research. V. 33. 215p.
- (2) FEEMA. 1998. Qualidade de água da Baía de Guanabara – 1990 a 1997. Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 1998.
- (3) Engel, M. H. & Macko, S. A., 1993. Organic Geochemistry: Principles and Applications. Plenum Press. New York and London. V.11. 1ªed. p271-546.
- (4) Verardo, D. J.; Froelich, P. N. & McIntyre, A. 1990. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA – 1500 Analyser. Deep Sea Research. 37 (1): 157-165.
- (5) Saliot, A. 1994. Marine organic biogeochemistry. Oceanics. V. 20, nº 1-2. 1-197p.
- (6) Sauer, T. C. & Boehm, P. D. 1995. Hydrocarbon Chemistry Analytical Methods for Oil Spill Assessments. Marine Spill Response Corporation. Washington. MSRC, 114p.
- (7) Colombo, J. C.; Silverberg, N. & Gearing, J. N. 1997. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough – II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. Org. Geochem. V. 26, nº 3/4, p. 257-274.
- (8) UNEP/IOC/IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 20. United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency. 75p.
- (9) LAGEMAR. 1982. Matéria Orgânica no Quaternário da Margem Continental entre Rio de Janeiro e Guarapari. Projeto LAGEMAR– LABORATÓRIO DE GEOLOGIA MARINHA/ IG – UFRJ – CENPES/PETROBRÁS. Relatório Final. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia. Rio de Janeiro, RJ.
- (10) Mahiques, M. M. 1998. Características da matéria orgânica sedimentar da plataforma continental interna e média entre a baía de Guanabara (RJ) e São Francisco do Sul (SC). Tese de Livre Docência. Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, Departamento de Oceanografia Física. São Paulo. 86p.
- (11) Bouloubassi, I & Saliot, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanologica Acta. v. 16, nº 2, p. 145-161.
- (12) Readman, J. W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.-P.; Catinni, C. & Mee, L. D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin. V. 44, p. 48-62.
- (13) Volkman, J. K.; Johns, R. B.; Gillan, F. T. & Perry, G. J. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 44, p. 1133-1143.
- (14) Zanardi, E.; Bicego, M. C.; Miranda, L. B. & Weber, R. R. 1999. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. Marine Pollution Bulletin. V. 38, nº 4, p. 261-267.
- (15) Bouloubassi, I.; Lipiatou, E.; Saliot, A.; Tolosa, I.; Bayona, J. M. & Albaigés, J. 1996. Carbon sources and cycle in the western Mediterranean – the use of molecular markers to determine the origin of organic matter. Deep Sea Research. v. 44, nº 3/4, p. 781-799.