

**ANÁLISE QUANTITATIVA E QUALITATIVA DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DE
GUANABARA, RIO DE JANEIRO, BRASIL**

MARIA LUIZA VERDAN SANTOS, JOÃO GRACIANO MENDONÇA FILHO,
GIOVANI MATTE CIOCCARI

Figura 1 - Localização da Baía de Guanabara e pontos amostrados (modificada de maps.google.com.br, 2008).....	5
Figura 2 - Perfil dos hidrocarbonetos alifáticos da amostra 4.....	9
Figura 3 - Concentrações de HCs e MCNR e razão de IPC nas amostras de sedimentos do fundo da Baía de Guanabara.	9
Figura 4 - Razões de Pr/F, Pr/n-C ₁₇ e F/n-C ₁₈ nas amostras de sedimentos do fundo da Baía de Guanabara.	10
Figura 5 - Perfil do espectrograma da distribuição dos terpanos (m/z 191) na amostra 4.....	12
Figura 6 - Perfil do espectrograma da distribuição dos esteranos (m/z 217) na amostra 4. ...	13
Figura 7 - Correlação entre razões de TS/(TS+TM) x 20S/(20S+20R).....	14
Figura 8 - Correlação entre razões de $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e 20S/(20S + 20R).	14
Figura 9 - Razões entre os HPAs analisados nas amostras.	16
Figura 10 - Concentração dos 16 HPAs prioritários no sedimento nos pontos amostrados da Baía de Guanabara.	17
Figura 11 - Concentração de hidrocarbonetos totais nos pontos amostrados.	19
Tabela 1 -COT, concentração e razões dos diferentes hidrocarbonetos do petróleo.....	7
Tabela 2 - Critérios diagnósticos de qualidade ambiental (Modificada de Veiga <i>Apud</i> Tavares, 1996).	8
Tabela 3 – Identificação dos íons monitorados em GC/MS para a determinação dos 16 HPAs e seus derivados metilados.	15
Tabela4 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPAs (Veiga, 2003).	16
Tabela5 - 4 Razões de HPAs relativos a fonte (Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$).	18
Tabela 6 - Concentração de 4 HPAs na Baía de Guanabara referente a toxicidade (Concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$).	18
Tabela 7 - Valores de referência para toxicidade de 4 compostos HPAs de conhecido potencial carcinogênico adotados por agências regulamentadoras, segundo Lee & Yi, 1999; Tam et al., 2001 (Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$).	18

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO.....	4
2. AMOSTRAGEM E METODOLOGIA DE ESTUDO	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	7
3.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	7
3.2. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	7
3.2.1. ALCANOS NORMAIS (<i>n</i>-ALCANOS) E MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR).....	7
3.2.2. ALCANOS RAMIFICADOS (<i>Iso</i>-ALCANOS)	9
3.2.3. MARCADORES BIOLÓGICOS (BIOMARCADORES)	10
3.2.4 – BIOMARCADORES DE PETRÓLEO E MATURAÇÃO TÉRMICA	12
3.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)	14
3.4. HIDROCARBONETOS TOTAIS (HCT)	19
4. CONCLUSÕES.....	20
AGRADECIMENTOS	21
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	22

ANÁLISE QUANTITATIVA E QUALITATIVA DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO, BRASIL

M. L. V. SANTOS¹, J. G. MENDONÇA FILHO¹, G. M. CIOCCARI²

1- DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA – UFRJ. Av. Athos da Silveira Ramos, 274. Ilha do Fundão - Cidade Universitária. Rio de Janeiro – RJ. CEP 21.949-900. e-mails: m.satos@uol.com.br; graciano@geologia.ufrj.br

2 - PETROBRAS/CENPES/PDEXP/GEOQUÍMICA - Rua Horácio Macedo, 950 - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, CEP: 21941-915 - Rio de Janeiro – RJ. e-mail: giovani.cioccari@petrobras.com.br

RESUMO

A Baía de Guanabara, inserida na Bacia de Guanabara, ao centro-sul do Estado do Rio de Janeiro apresenta um perímetro de 131 Km, em área de aproximadamente 400 Km², constituindo-se no segundo maior parque industrial do País, com 7,6 milhões de habitantes (2/3 da população da região Metropolitana) e inúmeras fontes potenciais de poluição. Estima-se que 9,5 toneladas de óleo, proveniente de 2 refinarias de petróleo (REDUC e Manguinhos), 2 portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), 15 terminais de Petróleo, 40 estaleiros, são despejados por dia na baía, além dos acidentes com vazamento de óleo, que ocorrem com frequência nas refinarias, portos comerciais, estaleiros e postos de combustíveis. Este cenário faz da Baía de Guanabara um dos ambientes costeiros mais degradados do país, contaminado com uma grande quantidade e variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

Para este estudo, foram realizadas Análises Geoquímicas (COT - Carbono Orgânico Total, Cromatografia Gasosa e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa) em 5 amostras de sedimentos. Os resultados de COT das amostras variaram de 0,04 a 6,13%, representando tanto o carbono presente na matéria orgânica particulada (natural) quanto na matéria orgânica molecular (contaminação). No geral, a fração dos hidrocarbonetos alifáticos

e cíclicos, IPC, MCNR, HCT e os 16 HPAs prioritários e seus derivados metilados, revelaram níveis significativos para as amostras localizadas nas áreas expostas a atividades petrogênicas.

Palavra-Chave: Baía de Guanabara, contaminação, hidrocarboneto, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

ABSTRACT

“QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ANALYSIS OF THE PETROLEUM HYDROCARBONS IN BOTTOM SEDIMENTS SAMPLES OF GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO, BRAZIL”

The Guanabara Bay, inserted in the watershed of Guanabara, in the south of Rio de Janeiro occupies a perimeter of 131 km, in an area of about 400 Km², representing the second biggest industrial park in Brazil, with 7.6 millions inhabitants (2/3 of the population of the metropolitan region) and many potential sources of pollution. According to estimates, 9.5 tons of oil are spilled in the bay every day, deriving from 2 oil refineries (REDUC and Manginhos), 2 trade ports (Rio de Janeiro and Niterói), 15 oil terminals and 40 shipyards, besides the accidents with oil leakiness which happen frequently in the refineries, trade ports, shipyards and service stations. This situation makes the Guanabara Bay one of the most degenerated coasts in the country, contaminating it with big quantity and variety of organic and inorganic compounds.

For this study, Geochemistry Analysis (Total Organic Carbon, Gas Chromatography and Gas Chromatography couple to a Mass Spectrometry) were produced in 5 sediment samples. The results from the samples varied from 0.04 to 6.13%, representing the carbon

found both in the particulate organic matter (natural) and in the molecular organic matter (contamination). In general, the fraction of aliphatic and cyclic hydrocarbons, PCI, UCM, THC and the 16 PAHs priority and their methylated derivative revealed significant levels for the samples situated in areas exposed to petrogenic activities.

Keywords: Guanabara Bay, contamination, hydrocarbon, polycyclic aromatic hydrocarbons.

1. INTRODUÇÃO

A Baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro, tem uma área superficial total de aproximadamente 412 km² (Fig. 1). A macroregião ambiental da Baía de Guanabara é composta pela área hidrográfica contribuinte à Baía de Guanabara e pelas lagoas metropolitanas e zonas costeiras adjacentes.

A Baía de Guanabara vem sofrendo ao longo do tempo com muitos desastres ambientais e com o descaso das autoridades. A baía recebe cerca de 17 m³/s de efluentes domésticos sem tratamento, correspondendo a 465 t/dia de carga orgânica. Estima-se que 9,5 ton. de óleo sejam despejados por dia na baía, proveniente de 2 refinarias de petróleo (REDUC e Manguinhos), 2 portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), 15 terminais de Petróleo e 40 estaleiros.(FEEMA, 1990). Estes efluentes contêm 0,3 tonelada de metais pesados como chumbo, cromo, zinco e mercúrio. Além dos grandes acidentes com vazamento de óleo, os pequenos despejos de óleo que ocorrem com certa frequência, oriundos de refinarias, portos comerciais, estaleiros, navios e postos de combustíveis. Este cenário faz da Baía de Guanabara um dos ambientes costeiros mais degradados do país, contaminado com uma grande quantidade e variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

Este trabalho tem como objetivo aplicar as técnicas analíticas utilizadas na geoquímica do petróleo para a quantificação e qualificação dos componentes orgânicos moleculares (contaminantes), em especial os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara. Esses componentes são importantes por constituírem moléculas muito estáveis, persistem no ambiente por muito tempo, tendo ação poluente destacada e muito nociva em seres vivos.

2. AMOSTRAGEM E METODOLOGIA DE ESTUDO

A amostragem dos sedimentos de fundo foi realizado no Projeto *Caracterização Ambiental e Monitoramento nas Baías da Guanabara e Sepetiba*. A coleta foi efetuada entre o período de 16 a 18 e 23 e 24 de novembro de 1999, com a utilização de um amostrador de fundo do tipo *Van Veen*. Cabe ressaltar que as amostras foram coletas antes do grande derrame de petróleo ocorrido na Baía de Guanabara no ano de 2000. Após a coleta, as amostras foram homogeneizadas e colocadas em recipiente de vidro com uma solução bactericida, e em seguida congeladas.



Figura 1 - Localização da Baía de Guanabara e pontos amostrados (modificada de maps.google.com.br, 2008).

Para este trabalho, foram selecionadas apenas 5 amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara, sendo representativas das principais áreas pontos da baía, como mostra a figura 1. A análise de carbono orgânico total, utilizou 0,25g de amostra pulverizada, sendo acidificada com HCl em porcelana filtrante para eliminação dos carbonatos. As amostras descarbonatadas foram queimadas a uma temperatura de 1350°C em um equipamento LECO CR-12 com detector de infra-vermelho. A extração orgânica foi realizada em soxhlet com diclorometano por 24h e utilizou-se 60g de amostra. O extrato obtido foi separado nas frações de hidrocarbonetos alifática e aromática através da cromatografia líquida com auxílio dos solventes hexano e mistura de hexano e tolueno, respectivamente.

As análises das frações alifáticas e aromáticas foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso (modelo HP6890) acoplado a um detector de massas (modelo HP5973) equipados com coluna capilar DB5 (30m x 0,25mm x 0,25 µm) e utilizando como gás de arraste o hélio. As condições de análise para a fração alifática e aromática a programação de temperatura utilizada, variou de 55° a 320°C, sendo que de 55 a 150°C, com gradiente de 20°C/min e de 150 a 320°C, de 1,5°C/min.

Na fração alifática, o CG-EM foi calibrado para detectar os íons de partição m/z 191 e 217, hopanos e esteranos respectivamente. Na fração aromática, o equipamento foi calibrado para monitorar os 16 íons dos compostos aromáticos recomendados pela *EPA (Environmental Protection Agency)*, conforme tabela 1.

Todas as análises quantitativas foram realizadas com a utilização de padronização interna (*d*-C16 nos alifáticos, *d*-colestano nos biomarcadores e *d*8-nafteno, *d*10-fenantreno, *d*10-acenafteno e *d*12-perileno nos aromáticos; *d* = padrões deuterados).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As análises de COT nas 5 amostras de sedimentos selecionadas variaram de 0,04 a 6,13% (Tab.1), representando tanto o carbono presente na matéria orgânica particulada (natural) quanto na matéria orgânica molecular (contaminação).

Tabela 1 – COT, concentração e razões dos diferentes hidrocarbonetos do petróleo.

AMOSTRAS	COT (%)	Pr/Fi	Pr/n-C ₁₇	Fi/n-C ₁₈	IPC	HC (µg.g ⁻¹)	MCNR (µg.g ⁻¹)	HPA (µg.g ⁻¹)	H+E* (µg.g ⁻¹)	HTP (µg.g ⁻¹)
1	3,05	1,00	1,00	1,00	3,13	9,69	160,48	4,03	2,86	177,06
2	3,87	-	-	-	3,80	13,15	130,72	140,72	0,68	165,27
3	4,47	1,05	3,92	4,89	1,55	51,02	799,19	1797,58	-	2647,79
4	6,13	1,00	8,33	12,50	1,46	51,74	315,19	5699,53	27271,01	8793,47
5	0,04	-	-	-	2,00	0,09	0,00	7,94	-	8,03

*H = Hopanos; E = Esteranos

3.2. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

3.2.1. ALCANOS NORMAIS (N-ALCANOS) E MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR)

O petróleo é uma mistura de milhares de compostos orgânicos, entre eles os mais abundantes são os *n*-alcanos e as MCNR. Estes compostos moleculares em áreas contaminadas por petróleo apresentam-se em elevadas concentrações.

A fração dos hidrocarbonetos alifáticos analisadas que estão presentes nas amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara apresentaram um típico perfil hidrocarboneto de petróleo degradado (Fig. 2). As concentrações de HCs e MCNR demonstram que os pontos de

amostragem 3 e 4 são os que possuem maior impacto por fonte petrogênica (Tab. 2; Fig. 3), com valores superiores a $20 \mu\text{g.g}^{-1}$, sugerindo assim contaminação moderada para os valores de HCs e alta para MCNR. (Tab.2).

Veiga (2003), (*Apud* Tavares,1996) cita valores que foram utilizados como critérios de diagnósticos de qualidade ambiental, estes valores são demonstrados na tabela 2.

Tabela 2 - Critérios diagnósticos de qualidade ambiental (Modificada de Veiga *Apud* Tavares, 1996).

DIAGNÓSTICOS DE QUALIDADE AMBIENTAL	HC ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MCNR ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Sedimentos não contaminados	< 0,5	< 2
Contaminação leve	0,5 - 20	2 - 4,9
Contaminação moderada	20 - 100	5 - 20
Contaminação alta	>100	> 20

Wang *et al.* (1999), Page *et al.* (1995) e Bence *et al.* (1996) sugerem que áreas com índice preferencial de carbono (IPC) iguais ou próximos a unidade são derivado de fonte antropogênica e valores superiores a unidade são derivados de fonte continental. De acordo com os valores de IPC (Tab. 1) das amostras 1 e 2 são de fonte biogênica e indicam contaminação de origem continental. As baixas razões de IPC (Fig. 3) sugerem que as áreas das amostragens 3 e 4 sofreram impacto ambiental, estes valores indicam que os compostos orgânicos presentes têm contribuição de fonte petrogênica.

De acordo com os resultados obtidos das concentrações de HCs (Tab.1) comparados aos critérios diagnósticos de qualidade ambiental (Tab.2), as amostras 1 e 2 indicam presença de contaminação leve e as amostras 3 e 4 contaminação moderada e a amostra 5, não apresenta contaminação. As concentrações de MCNR sugerem que os sedimentos das amostras 1, 2, 3 e 4 indicam presença de contaminação alta e a amostra 5 não apresenta contaminação.

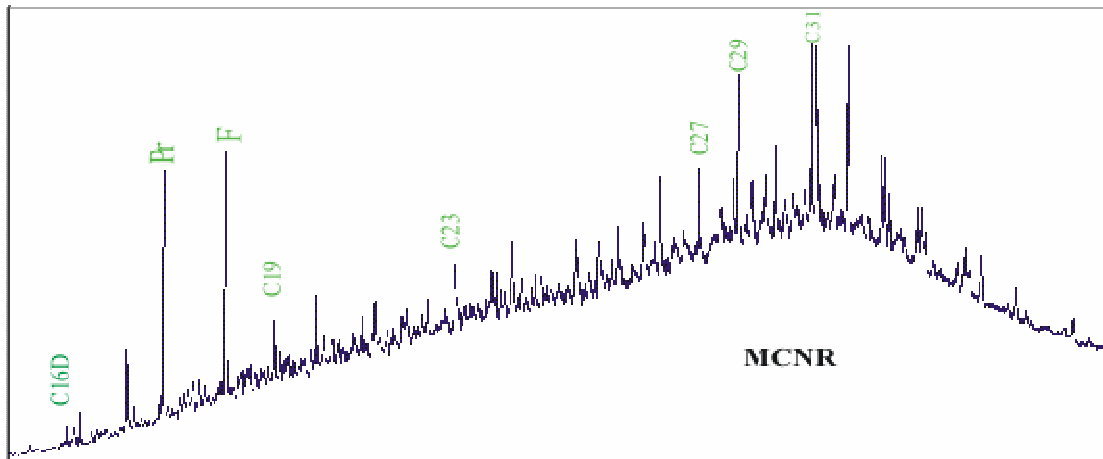


Figura 2 – Perfil dos hidrocarbonetos alifáticos da amostra 4.

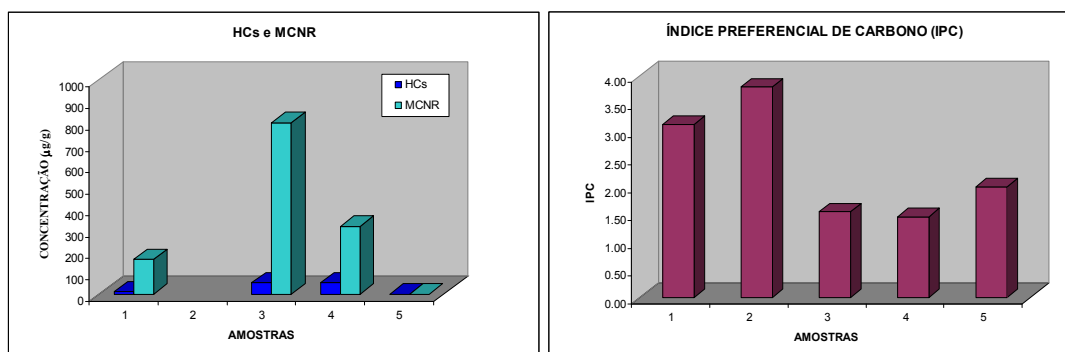


Figura 3 – Concentrações de HCs e MCNR e razão de IPC nas amostras de sedimentos do fundo da Baía de Guanabara.

3.2.2. ALCANOS RAMIFICADOS (*Iso-Alcanos*)

Os isoprenóides constituem umas das principais classes de alcanos ramificados presente no petróleo, no qual encontram-se pristano e fitano. Entretanto, estes dois compostos de origem petrogênica são originados aproximadamente na mesma proporção diferentemente, dos de origem biogênica que apresentam maior quantidade de pristano (Bouloubassi, 1990).

Lê Dréau *et al.* (1997) e Readman *et al.* (2002) sugerem que parâmetros de $Pr/Fi \leq 1$ indicam fonte petrogênica. Colombo *et al.* (1989) consideram que valores de $Pr/n-C_{17}$ e $Fi/n-C_{18} > 1$ são indicativos de hidrocarbonetos de petróleo degradados e estas mesmas razões < 1 indicam presença de hidrocarbonetos de petróleo ou matéria orgânica recentes.

Considerando que as razões Pr/Fi (Tab. 1; Fig. 4) nos sedimentos 1, 3 e 4 estão contaminadas por petróleo. As razões Pr/n-C₁₇ e Fi/n-C₁₈ com valor correspondente a cada razão nos sedimentos das amostras 3 e 4 (Fig. 4), predominam contaminação petrogênica. Nos sedimentos das amostras 1 e 2 predominam contaminação por óleos degradados já que os valores são maiores que a unidade para as razões Pr/n-C₁₇ e Fi/n-C₁₈.

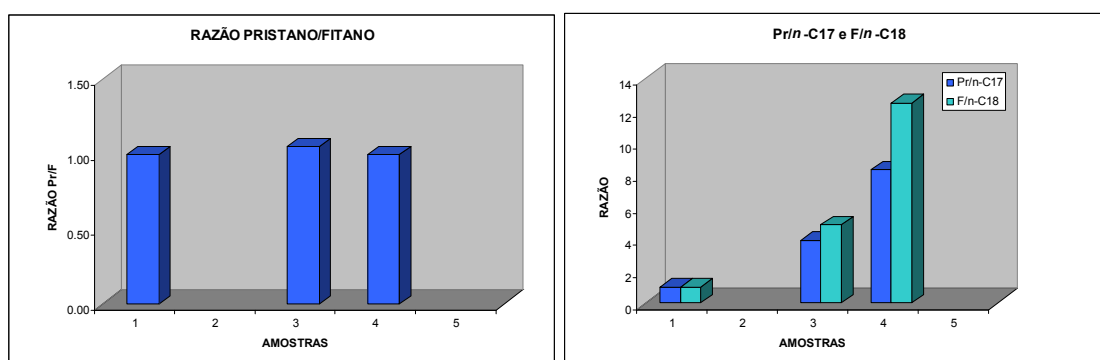


Figura 4 – Razões de Pr/Fi, Pr/n-C₁₇ e Fi/n-C₁₈ nas amostras de sedimentos do fundo da Baía de Guanabara.

3.2.3. MARCADORES BIOLÓGICOS (BIOMARCADORES)

O termo "fósseis químicos" foi usado primeiramente por Eglinton & Calvin (1967) para descrever compostos orgânicos na geosfera cujo esqueleto carbônico sugeriria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Calvin (1969) chamou tais compostos de "fósseis moleculares" e o termo "biomarcadores" (Seifert & Moldowan, 1981) é, atualmente, o mais usado.

Dentre as várias classes de biomarcadores utilizadas como parâmetros geoquímicos podemos destacar os terpanos (*m/z* 191) e esteranos (*m/z* 217), as figuras 5 e 6 mostram exemplos destes compostos nas amostras da Baía de Guanabara. Os terpanos pentacíclicos são também conhecidos como hopanos. Estes compostos são identificados por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

Terpanos tricíclicos ainda não tem uma fonte biológica conhecida, mas sua grande ocorrência sugere que podem ter origem bacteriana. Os terpanos tetracíclicos derivam possivelmente da degradação de terpanos pentacíclicos, particularmente hopanos ou tem precursores de vegetais terrestres superiores. Hopanos são os mais comuns e bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos, sendo encontrados em bactéria e cianobactéria.

Esteranos e outros hidrocarbonetos esteróides (esterenos, diasterenos e diasteranos) são derivados de esteróis, ou cetonas esteroidais, sendo originados de vegetais terrestres superiores e algas.(Seifert & Moldowan, 1986; Volkman, 1986) A presença dos terpanos tricíclicos, bem como, dos tetracíclicos em sedimentos recentes são também indicativos de contribuição petrogênica, já que os mesmos estão presentes em abundância nas amostras.

Nas amostras estudadas foi observado a presença de hopanóides de configuração $17\alpha(H) 21\beta(H)$, $17\beta(H) 21\alpha(H)$ (moretanos), dos terpanos TM e TS e dos epímeros R e S, confirmando a presença de hidrocarbonetos do petróleo. Já que sedimentos recentes apresentariam somente as configuração $17\beta(H)21\beta(H)$, presença predominante do TM sobre o TS (ou inexistência do mesmo) e ausência de epímeros S.

O predomínio dos picos dos tricíclicos (Fig. 5) quando comparados com os tetracíclicos e dos hopanos com picos (H31R e S até H34R e S), mostram variações correspondem à evolução térmica da matéria orgânica sugerindo indicativos de contribuição petrogênica.

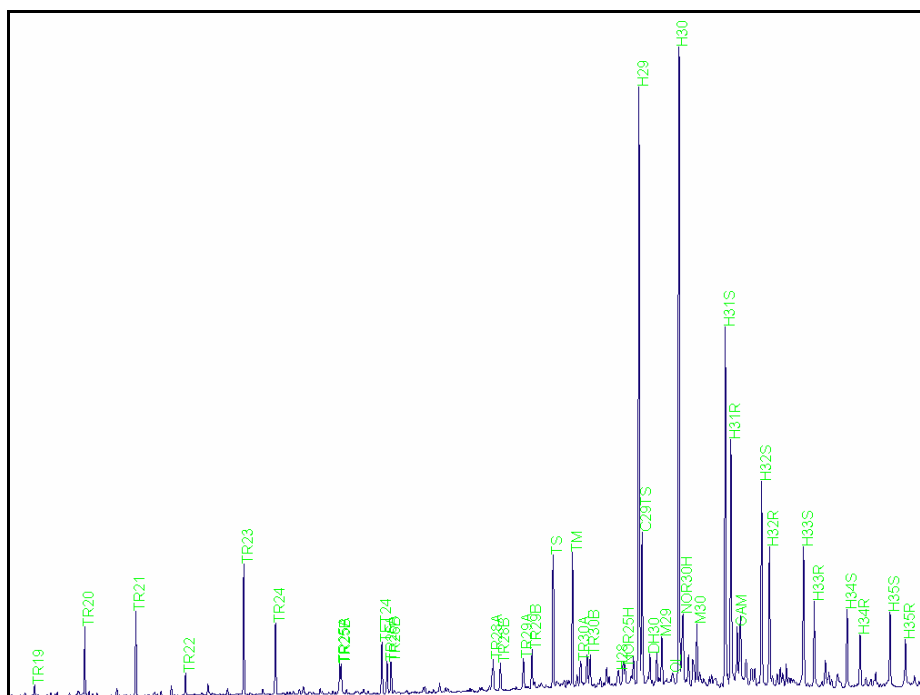


Figura 5 – Perfil de cromatograma de massa do íon (m/z 191) na amostra 4.

3.2.4 – BIOMARCADORES DE PETRÓLEO E MATURAÇÃO TÉRMICA

O processo de transformação termoquímica de parte do querogênio em petróleo está geralmente associado ao soterramento. O petróleo é uma mistura de produtos metaestáveis que envolvem grande estabilidade termodinâmica durante a maturação (Peters *et al.*, 2005). Normalmente os biomarcadores reduzem suas concentrações com o aumento da maturidade (Mackenzie *et al.*, 1985).

Durante a catagênese o C_{27} 17α -trisorhopano (TM) é menos estável que o C_{27} 18α -trisorhopano II (TS). Alguns trabalhos descrevem que a razão $Tm/(Tm+Ts)$ depende da fonte e da maturidade (Moldowan *et al.*, 1986). Peters *et al.* (2005) acreditam que esta razão seja mais indicativa de maturação do que conteúdo orgânico da rocha geradora.

A isomerização na posição C_{20} em C_{29} 5α , 14α , 17α (H) esterano causa um aumento na razão $20S/(20R+20S)$ de 0 a $\sim 0,5$ ($0,52 - 0,55 =$ equilíbrio) com o aumento da maturidade (Seifert & Moldowan, 1986).

De acordo com os parâmetros de maturação térmica do petróleo, as razões médias em óleo de TS/TS+TM é maior que 0,4; 20S/20S+20R para C₂₉ esterano entre 0,30 e 0,55 e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ entre 0,60 e 0,70. As amostras de sedimento dos pontos de amostragem 3 e 5 não possuem informações de biomarcadores. Como pode ser visualizado nas figuras 7 e 8, as razões de TS/TS+TM, 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$, para as amostras 1, 2 e 4 mostra claramente uma elevada maturação térmica, sugerindo fortemente a presença de petróleo derramado na área de estudo.

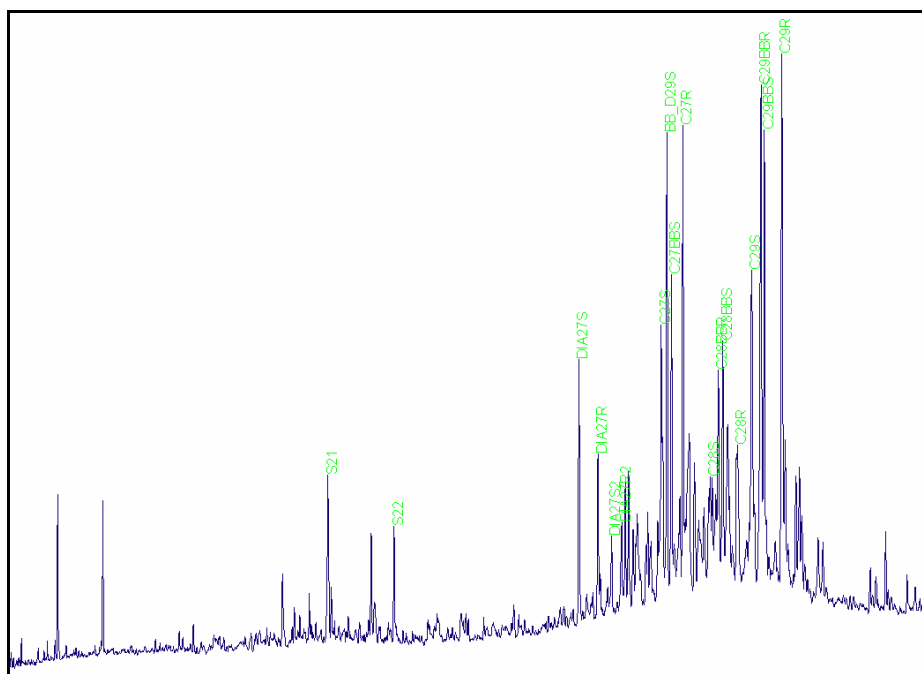


Figura 6 - Perfil do espectrograma da distribuição dos esteranos (m/z 217) na amostra 4.

O predomínio dos picos de isomerização dos diasteranos (C₂₇) e esteranos (C₂₉) indicam a origem predominantemente petrogênica, correspondendo a evolução térmica da matéria orgânica.(Fig. 6)

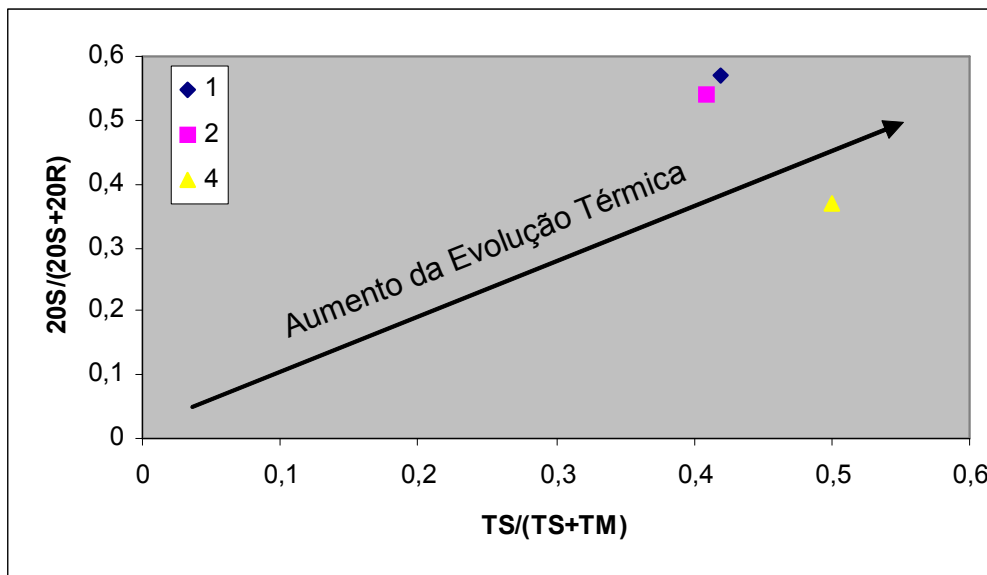


Figura 7 - Correlação entre razões de $TS/(TS+TM)$ x $20S/(20S+20R)$.

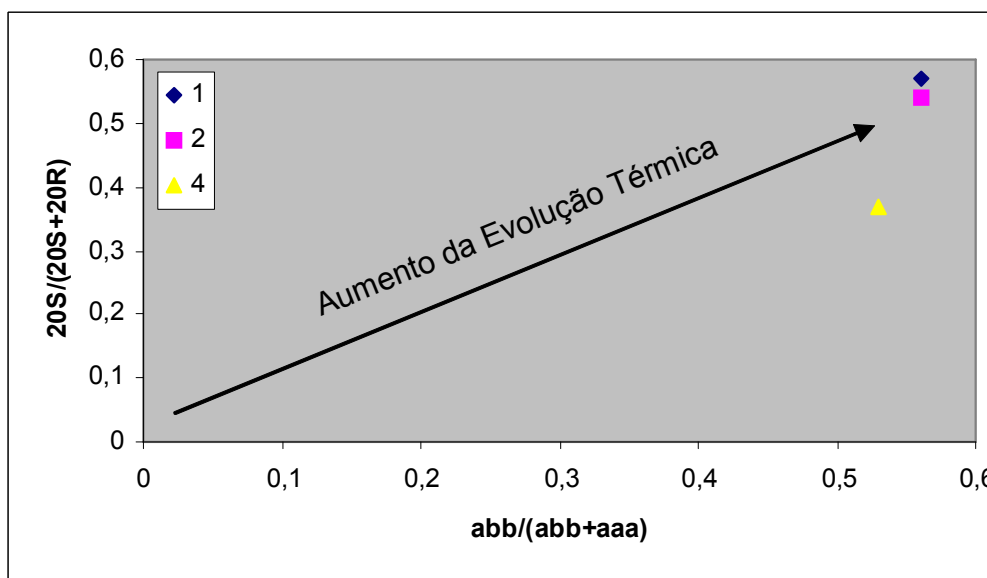


Figura 8 - Correlação entre razões de $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e $20S/(20S + 20R)$.

3.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Os HPAs são um grupo de compostos formados durante a queima incompleta do carvão, óleo, gás, madeira, lixo ou outras substâncias orgânicas (Irving, 1997). O petróleo pode conter uma extensa série de HPAs que podem ter efeitos tóxicos e mutagênicos aos

organismos vivos. Os HPAs encontrados em sedimentos podem ter fonte natural, biogênica ou antropogênica (petrogênica ou pirolítica).

São considerados indicadores de origem petrogênica dos HPAs as seguintes razões: $AN/AN + FEN < 0,1$; $IP/IP+B(ghi)A < 0,2$; $BaA/BaA+CRI < 0,2$; $FL/FL+PIR < 0,4$ e $BzF/BzP < 1$. Conforme Tabela 5 e figura 9, a avaliação da origem dos HPAs da Baía de Guanabara apresenta mistura de fontes e grande parte da contaminação é de origem pirolítica.

Tabela 3 – Identificação dos íons monitorados em GC/MS para a determinação dos 16 HPAs e seus derivados metilados.

Composto	<i>m/z</i>	Fórmula Molecular
Naftaleno	128	C ₁₀ H ₈
Metilnaftaleno	142	C ₁₁ H ₈
Acenaftaleno	152	C ₁₂ H ₈
Acenafteno	154	C ₁₂ H ₁₀
Dimetilnaftaleno	156	C ₁₂ H ₁₂
Fluoreno	166	C ₁₃ H ₁₀
Trimetilnaftaleno	170	C ₁₃ H ₁₄
Fenantreno	178	C ₁₄ H ₁₀
Antraceno	178	C ₁₄ H ₁₀
Tetrametilnaftaleno	184	C ₁₄ H ₁₆
Metilfenantreno	192	C ₁₅ H ₁₂
Fluoranteno	202	C ₁₅ H ₁₄
Pireno	202	C ₁₇ H ₁₆
Dimetilfenantreno	206	C ₁₈ H ₁₂
Trimetilfenantreno	220	C ₁₈ H ₁₂
Benzo(a)antraceno	228	C ₂₀ H ₁₂
Criseno	228	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranteno	252	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(a)pireno	252	C ₂₂ H ₁₄
Benzo(g,h,i)perileno	276	C ₂₂ H ₁₂
Dibenzo(a,h)antraceno	278	C ₂₂ H ₁₂
Indeno	276	C ₂₄ H ₁₂

Tabela 4 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPAs (Veiga, 2003).

PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	INTERPRETAÇÃO
SHPA (baixo MM)/SHPA (alto MM) > 1 SHPA (baixo MM)/SHPA (alto MM) < 1	Poluição petrogênica ou queima artesanal de carvão (a) Poluição pirolítica (a)
An/An + Fen < 0,1 An/An + Fen > 0,1	Poluição petrogênica (b) Poluição pirolítica
Fl/Fl + Pi < 0,4 Fl/Fl + Pi entre [0,4;0,5] Fl/Fl + Pi > 0,5	Poluição petrogênica (b) Poluição pirolítica: combustão de petróleo (b) Poluição pirolítica: combustão de carvão, grama, lenha (madeira) (b)
BaA/BaA + Cr < 0,2 BaA/BaA + Cr entre [0,2; 0,35] BaA/BaA + Cr > 0,35	Poluição petrogênica (b) Mistura de fontes(b) Poluição pirolítica(b)
InP/InP + BghiP < 0,2 InP/InP + BghiP entre [0,2; 0,5] InP/InP + BghiP > 0,5	Poluição petrogênica (b) Poluição pirolítica: combustão de petróleo(b) Poluição pirolítica: combustão de carvão, grama, lenha (madeira) (b)
BzF/BzP < 1 BzF/BzP > 1	Poluição petrogênica (a) Poluição pirolítica (a)

1) (a) (Gogou *et al.*, 2002; Soclo *et al.*, 2000; Budzinski *et al.*, 1997; Tam *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2002; Yang, 2000; Le Dréu *et al.*, 1997; Readman *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2003); (b) Yunker *et al.*, 2002).

2) MM = Massa Molecular; HPA combustão = S HPA (alto MM); S HPA (baixo MM) = S HPA de massa molecular 128, 152, 154, 166, 178; S HPA (alto MM) = S HPA de massa molecular 202, 228, 252, 276, 278, 300, exceto perileno; Fen = Fenantreno; An = Antraceno; Fl = Fluoranteno; Pi = Pireno; BaA = Benzo(a)antraceno; InP = Indeno(1,2,3-cd)pireno; BghiP = Benzo(g,h,i)perileno; BzF = Benzo(b)fluorantenos + Benzo(k)fluorantenos; BzP = benzo(a)pireno; Cr = criseno.

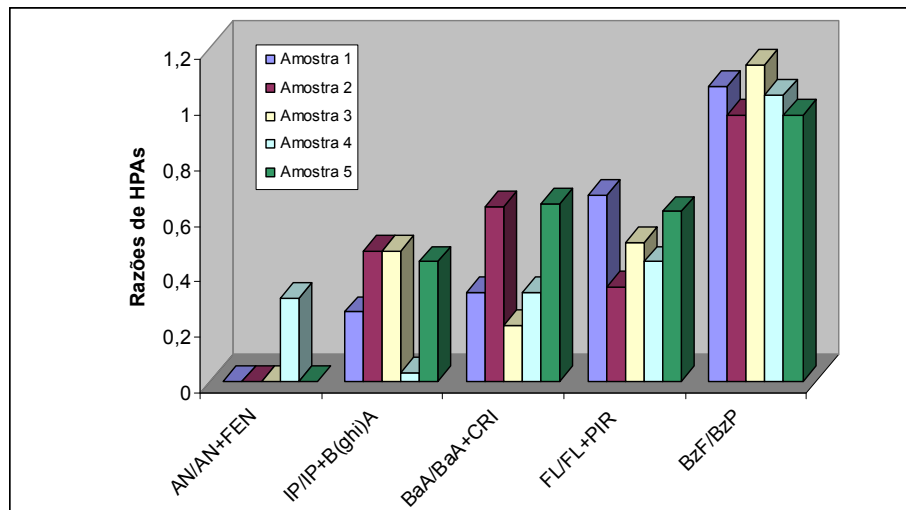


Figura 9 - Razões entre os HPAs analisados nas amostras.

As maiores razões são as de BzF / BzP produzidos de combustão, devido a HPAs de elevada massa molecular que indica predomínio de fonte pirolítica. (Yunker *et al.*, 1996; Tolosa *et al.*, 1996; Oahn *et al.*, 1999; Simoneit & Elias, 2000; Zakaria *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002; Mai *et al.*, 2002).

A assinatura dos HPAs de origem pirolítica ou petrogênica pode ser reconhecida através do uso de índices baseados nas razões de alguns HPAs selecionados (Douglas *et al.*,

1996; Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999; Tam *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002), sugerindo que a razão entre fluoranteno e pireno (Flu/Pi) >1 indicam predomínio de fonte pirolítica e relação (Flu/Pi) <1 para fonte petrogênica, e a relação entre benzo(a)antraceno e criseno (BaA/Cri) ≤0,4 indicam predomínio de fonte petrogênica e valores > 0,9 sugerem fonte pirolítica. Tomando essas relações baseadas na tabela 6, as razões Flu/Pi das amostras 2, 3, 4 e 5 onde suas concentrações variaram num intervalo (0,08-0,60) sugerem origem de fonte petrogênica.

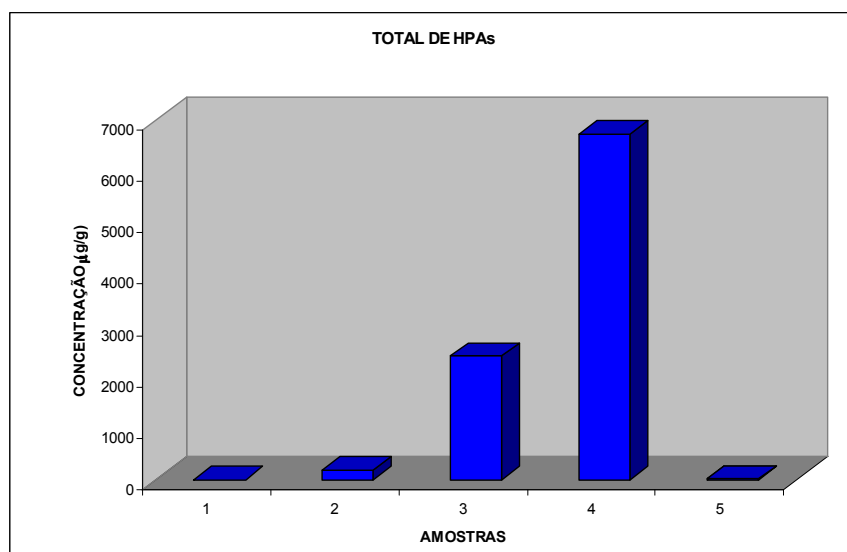


Figura 10 – Concentração dos 16 HPAs prioritários no sedimento nos pontos amostrados da Baía de Guanabara.

A razão de benzo(a)antraceno e criseno (BaA/Cri) nas amostras 1, 3 e 4 variaram em um intervalo (0,24-0,47) sugerindo também uma contaminação com predomínio de fonte petrogênica.

Segundo Colombo *et al.* (1989) valores na faixa de 0,17-0,50 para razão Fen/Metfen são indicativos de contaminação de fonte petrogênica, já valores na faixa de 1,0-2,0 são indicativos de fonte pirolítica.

Os resultados sugerem uma mistura entre contribuição petrogenética e pirolítica, com forte predominância petrogênica no contaminantes contidos nos sedimentos das amostras estudadas.

Tabela 5 - 4 Razões de HPAs relativos a fonte (Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

AMOSTRA	FEN/ANT	FLU/PIR	BaA/CRI	Fen/Metfen
1	ND	1,55	0,47	0,40
2	ND	0,59	1,68	0,26
3	ND	0,10	0,24	0,26
4	2,29	0,08	0,46	0,53
5	ND	0,60	1,72	0,45

ND = Não detectado

Tabela 6- Concentração de 4 HPAs na Baía de Guanabara referente a toxicidade (Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

COMPOSTOS	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 5
Criseno	0,28	12,84	274,34	504,54	0,80
Benzo(a)antraceno	0,13	21,61	64,67	229,91	1,38
Dibenzo(a,h,)antraceno	-	5,33	110,40	154,60	0,28
Benzo(a)pireno	0,40	14,54	196,57	695,53	0,74

As amostras 2, 3 e 4 indicam maiores concentrações de potencial carcinogênicos pelos compostos dibenzo(a,b)antraceno e benzo(a)pireno referente as concentrações adotadas por agências regulamentadoras NOAA e *Environment Canada*, 1998

Tabela 7 - Valores de referência para toxicidade de 4 compostos HPAs de conhecido potencial carcinogênico adotados por agências regulamentadoras, segundo Lee & Yi, 1999; Tam *et al.*, 2001 (Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

COMPOSTOS	RISCO À SAÚDE	NOAA		<i>Environment Canada, 1998</i>	
		ERL	ERM	PQT	NEP
Criseno	Fracamente carcinogênico	0,384	2,800	0,108	0,846
Benzo(a)antraceno	Carcinogênico	0,261	1,600	0,0748	0,693
Dibenzo(a,h,)antraceno	Fortemente carcinogênico	0,0634	0,260	0,0062	0,135
Benzo(a)pireno	Fortemente carcinogênico	0,430	1,600	0,0888	0,763

NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration* ; ERL: limite inferior (effective range low);

ERM: limite médio (effective range medium)

Environment Canada, 1998: PQT = padrões de qualidade temporários; NEP = níveis de efeitos prováveis.

3.4. HIDROCARBONETOS TOTAIS (HCT)

O HCT é a soma dos HCs, MCNRs, hopanos, esteranos e HPAs e seus metilados, como mostra a Tabela 1. Analisando a figura 11, fica evidente que as amostras 3 e 4 são as que têm maior contribuição petrogenética, uma vez que estão em pontos de grande concentração de navios e atividades antrópicas. Nestes pontos, o COT também se apresenta elevado (Tab. 1), podendo o mesmo estar sofrendo contribuição no seu conteúdo devido à descarga de efluentes de petróleo na Baía de Guanabara.

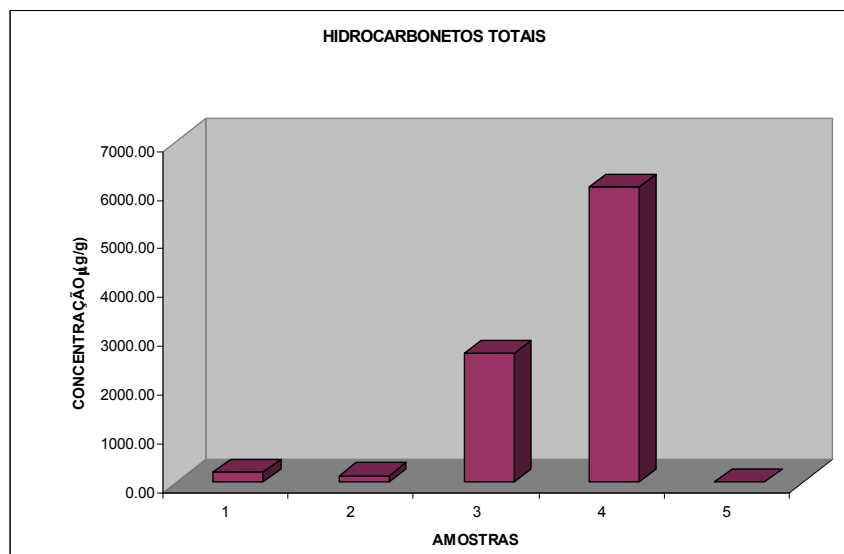


Figura 11 – Concentração de hidrocarbonetos totais nos pontos amostrados.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que:

- As altas concentrações de HC, MCNR, HPAs e seus derivados metilados, hopanos e esteranos, bem como seu somatório (HCT) nas amostras de sedimentos de fundo analisadas, mostram uma elevada atividade antropogênica no local;
- Considerando a MCNR, as áreas de produção de refino e portuária apresentam alto grau de contaminação;
- A presença dos isoprenoídes pristano e fitano bem como a razão entre suas concentrações são indicativo de predominância petrogênica;
- As áreas com maior potencial de HPAs carcinogênicos são das amostras 2, 3 e 4, de origem pirolíticas;
- As análises de maturação dos biomarcadores contidos nos sedimentos mostram elevada maturação térmica destes componentes nas amostras 1, 2 e 4, indicando que os sedimentos da Baía de Guanabara foram contaminados por hidrocarbonetos de petróleo;
- Os biomarcadores encontrados são catagenéticos, isto é, oriundo do petróleo, sendo clara a contribuição petrogenética nos sedimentos da Baía de Guanabara;
- As áreas com maior contribuição de conteúdos petrogenéticos são as amostras 3 e 4, localizadas nas proximidades da refinaria REDUC e do Porto do Rio de Janeiro, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Luiz Antonio Freitas Trindade, em nome da Gerência de Geoquímica do CENPES/PETROBRAS pelas análises realizadas e a Prof^a. Dr^a Maria do Carmo Ruaro Peralba do IQ/UFRGS pela análise de HPAs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bence, A.E.; Kvenvolden, K.A.; Kennicutt, M.C., (1996) – Organic Geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill – a review - *Organic Geochemistry* 24(1) 7 – 42.

Bouloubassi, I. (1990). Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, 344 p.

Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérard, C.; Garrigues, P. (1997) – Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary – *Marine Chemistry* 58, 85 – 97.

Calvin, M. (1969). *Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B, Biology* 70, part 4, 273.

Colombo, J.C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J.A. (1989) – Determination of hydrocarbon source using n – alkanos and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina – *Environmental Science and technology*, 23, 888 – 894.

Douglas, G.S; Bence, A.E.; Prince, R.C.; McMillen, S.J.; Butler, E.L. (1996). Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology*, 30:2335-2339.

Eglinton, G.; Calvin, M., (1967). Chemical fossils. *Scientific American* 216, pp. 32–43.

Fang, M – D.; Lee, C – L.; Yu, C – S. (2003) – Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan - *Marine Pollution Bulletin* 46, 941 –953.

FEEMA, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, (1990). Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara.p. 11-18

Gogou, A.; Bouloubassi, I.; Stephanou, E.G. (2002) – Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments – *Marine Chemistry* – 68, 265 – 282.

Irving, R.J.; Vanmouwerik, M.; Stevens, L.; Seese, M. D.; Masham. (1997). *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. Distributed within the Federal Government as an Electronic Document (Projected Public Availability on the Internet ou NTIS: 1998).

Lee, B.; Yi, J. (1999) – A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill – contaminated coastal area – *Environmental Pollution* 105, 391 – 396.

Le Dréau, Y.; Jacquot, F.; Doumenq, P.; Guiliano, M.; Bertrand, J.C.; Mille, G. (1997) – Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by

petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992) – *Marine Pollution Bulletin* 34 (6) 456 – 468.

Mai, B.X.; Sheng, G.Y.; Kang, Y.H.; Lin, Z.; Zhang, G.; Min, Y.S.; Zeng, E.Y. (2002) – Chlorinated and PAHS in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China – *Environmental Pollution* – 117 (3) 457 – 474.

Mackenzie, A.S., Christopher Beaumont and D.P. McKenzie. (1985). Estimation of the kinetics of geochemical reactions with geophysical models of sedimentary basins and applications: 1985. *Org. Geochem.*, 6:875–884

Moldowan, J.M.; Sundararaman, P.; Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, Volume 10, Issues 4-6, 1986, p. 915-926.

Oanh, N.T.K.; Reutergardh, L.B.; Dung, N.T. (1999) – Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels – *Environmental Science and Technology* 33, 2703 – 2709.

Page, D.S.; Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Bence, A.E.,(1995)- Identification of hydrocarbon Sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the of Alaska following The Exxon Valdez Oil spill. In: Wills, Peter.G. Buler, Ames. N., Huges, ANES. Exxon Valdez Oil spill: Fate and Effects in Alaskan Waters. Ann Arbor, MI, E.U.A, ASTM publication STP.1219, p.41-83.

Peters, K. E., Walters, C. C.; Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History.* Cambridge University Press; 2 edition. 700 pp.

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) 48 – 62.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., (1981). “Palaeoreconstruction by biological markers”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, pp. 783-794.

Seifert, W. K.; Moldowan, J. M. 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Ed. Johns, R. B. Vol. 24. p 261-290.

Simoneit, B.R.T.; Elias, V.O. (2000) – Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean – *Marine Chemistry* 69, 301 – 312.

Soclo, H.H.; Garrigues, P.H.; Ewald, M. (2000) – Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas - *Marine Pollution Bulletin* 40 (5) 387 – 396.

Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Xang, X.H.; Wong, Y.S. (2001) – Contamination of PAH in surface sediments of mangroves swamps – *Environmental Pollution* 114, 255 –263.

Tavares, T.M. (1996). Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos: rel. técnico final - projeto 8, vol. 1, UFBA, Salvador, 85p.

Tolosa, I.; Bayona, J.M.; Albaigés, J. (1996) – Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets – *Environmental Science and Technology* 30, 2495– 2503.

Veiga, I. G. (2003) Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. Tese de mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração. UENF, Macaé, 205p

Yang, G-P. (2000) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea – *Environmental Pollution* 108, 163 – 171.

Yunker, M.B.; Snowdon, L.R.; Macdonald, R.W.; Smith, J.N.; Fowler, M.G.; Skibo, D.N.; Mclaughlin, F.A.; Danyushevskaya, A.I.; Petrova, V.I.; Ivanov, G.I. (1996) – Polycyclic aromatic hydrocarbons composition and potencial sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas – *Environmental Science and Technology* 30, 1310– 1320.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. (2002) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition – *Organic Geochemistry* 33, 489 – 515

Wang, Z.; Fingas, M.; Shu, Y.Y.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Lambert, P.; Turpin, R.; Campagna, P.; Mullin, J. (1999) – Quantitative characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 mobile burn study – *Environmental Science and Technology*, 33, 3100 – 3109.

Wakeham, S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea. *Marine Chemistry*, **53**: 187-205.

Zakaria, M.P.; Okuda, T.; Takada, H. (2001) – Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution – *Marine Pollution Bulletin* 42 (12) 1357 – 1366.

Zheng, G.J.; Man, B.K.W.; Lam, J.C.W.; Lam, M.H.W.; Lam, P.K.S. (2002) – Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub - tropical coastal wetland – *Water Research* – 36, 1457 – 1468.