



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

ESTÁGIO DE CAMPO IV

"COMPARTIMENTAÇÃO DA BAÍA DE GUANABARA ATRAVÉS DA
QUANTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS
DERIVADOS"



Aluna: Marcelle Marques Erthal

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Trabalho inserido nos Projetos:
"Caracterização Ambiental & Monitoramento nas Baías de Guanabara e Sepetiba" – FAPERJ
"Avaliação Geoquímica de Procedimento de Fundo da Baía de Guanabara – Projeto Derramamento de Óleo
na Baía de Guanabara" – CEGEQ/CENPES/PETROBRAS

Março 2004

M
GL
E73C

COMPARTIMENTAÇÃO DA BAÍA DE GUANABARA ATRAVÉS DA QUANTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Marcelle Marques Erthal

Março 2004

Monografia submetida ao curso de graduação em Geologia na Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito obrigatório da disciplina Estágio de Campo IV.

Área de Concentração: Geologia Econômica

Orientador: Profº. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Aprovado por:

Profº. Dr. João Graciano Mendonça Filho, UFRJ

Profª. Dra. Claudia Guterres Vilela, UFRJ

Msc. Ana Cristina de Oliveira

Agradecimentos

Um agradecimento ao meu pai.

Meu pai, que me ensinou a amar a vida e a lutar por ela.

Meu pai, que me ensinou a ser feliz e a ser feliz com os outros.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

Meu pai.

Meu pai, que me ensinou a ser um homem e a ser um homem de bem.

A Deus e aos meus pais,
Paulo César e Irene

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus.

Aos meus Pais e a minha avó querida por terem acreditado sempre em mim, me dando sempre força nos momentos de maior dificuldade.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho pela atenção e paciência dispensada.

Em especial ao meu namorado Guilherme Augusto Amaral pela sua atenção, dedicação e indispensável ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos, destacando minha grande amiga Carolina da Silva Cárpio, que de alguma forma colaborou para que este trabalho ficasse pronto a tempo.

À Cláudia Gutterres Vilela, pelas amostras coletadas na Baía de Guanabara e gentilmente cedidas para a análise neste projeto.

À PETROBRAS, pelas análises de geoquímica cedidas para a execução deste projeto.

Por todos que contribuíram direta ou indiretamente para o término deste trabalho.

Meu muito obrigada.

Índice

Lista de Figuras	i
Resumo	iii
1. Introdução	1
1.1. Objetivo	2
2. Localização da Área	3
3. Aspectos Fisiográficos	6
3.1. Geomorfologia	6
3.1.1. Relevo	6
3.1.2. Topografia	7
3.2. Vegetação	8
3.3. Hidrografia	9
3.4. Clima	10
3.4.1. Temperatura	10
3.4.2. Pluviosidade	10
4. A Bacia da Guanabara Hoje	12
4.1. Principais Conseqüências	13
5. Geologia Regional	15
5.1. Unidade Santo Aleixo	15
5.2. Unidade Bingen	16
5.3. Unidade σ (Gnaiss Granítico)	16
5.4. Granito Suruí	16
5.5. Granito Andorinha	17
5.6. As Camadas do Pré-Macacu	17
5.7. Formação macacu	18
5.8. Formação Caceribu	18
5.9. Formação Magé	18
5.10. Depósitos Fluviais e Aluviais do Holoceno	19
6. Metodologia	21
6.1.1. Preparo das Amostras	21
6.1.2. Análise Surfer	24
6.2. Métodos Geoquímicos	25

6.2.1. Carbono Orgânico Total	25
6.2.2. Cromatografia Gasosa	26
6.2.3. Pirólise Rock-Eval	26
6.3. Marcadores Biológicos Acíclicos	30
6.3.1. Alcanos Normais (n-alcanos)	30
6.3.1.1. Isoprenóides Acíclicos	31
6.3.2. Cíclicos	32
6.3.2.1. Terpanos	32
6.3.2.2. Esteranos	33
7. Resultados	35
7.1. Profundidade	35
7.2. Carbono Orgânico Total (COT)	37
7.3. Pirólise Rock-Eval (S1)	39
7.4. Pirólise Rock-Eval (S2)	41
7.5. Índice de Hidrogênio (IH = (S2/COT) x100)	43
7.6. S1/COT	45
7.7. S1+S2/COT	47
7.8. Caracterização da Contaminação	49
8. Conclusão	51
9. Referências Bibliográficas	53

Lista de Figuras

Figura 1: Mapa da Bacia de Guanabara (adaptado por Amador, 1997).....	4
Figura 2: Mapa de Localização das Amostras da Baía de Guanabara (Fonte: Mapa Topográfico do IBGE).....	5
Figura 3: Mapa Geológico da Bacia de Guanabara (adaptado por Amador, 1997).	20
Figura 4: Desenho Esquemático do Equipamento Utilizado na Pirólise Rock-Eval (Epitalié <i>et al</i> , 1977).....	28
Figura 5: Desenho Esquemático dos Picos de Pirólise Rock-Eval (adaptado Epitalié, 1985).....	29
Figura 6: Mapa de Contorno Referente a Profundidade. A Escala Apresenta-se em Metros	36
Figura 7: Mapa de Contorno Referente ao Carbono Orgânico Total (COT). A Escala Apresenta-se em Porcentagem.....	38
Figura 8: Mapa de Contorno Referente aos Dados das Amostras Submetidas a Análise de Pirólise Rock-Eval (S1). A Escala no Mapa Apresenta-se em mgHc/g.rocha.	40
Figura 9: Mapa de Contorno Referente aos Dados das Amostras Submetidas a Análise de Pirólise Rock-Eval (S2). A Escala no Mapa Apresenta-se em mgHc/g.rocha.	42

Figura 10: Mapa de Contorno Referente ao Índice de Hidrogênio. A Escala Apresenta-se em mgHc/gr.cot.	44
Figura 11: Mapa de Contorno Referente ao (S1/COT) x100. A Escala Apresenta-se em mgHc/ g.COT.	46
Figura 12: Mapa de Contorno Referente ao (S1+S2/COT) x100. A Escala Apresenta-se em mgHc/g.COT.	48
Figura 13: Cromatogramas gasosos de amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara: A – porção norte da Baía de Guanabara; B - porção sul da Baía de Guanabara.	50
Figura 14: Cromatograma de massa de amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara. A – m/z 191(terpanos); B – m/z 217 (esteranos).	50
Figura 15: Mapa da Baía de Guanabara Compartimentado em Regiões de Mais ou Menos Elevadas Proporções de Contaminação.....	52

Resumo

A Baía de Guanabara que se localiza no Estado do Rio de Janeiro, é a segunda maior baía do litoral brasileiro. Todos os dias toneladas de dejetos são lançados na baía sem nenhum tipo de tratamento, essa contaminação provém tanto dos esgotos que são despejados diretamente quanto por óleos que são provenientes de terminais marítimos de petróleo. Graças a essas constantes agressões que vem sofrendo diariamente a baía se tornou um dos mais importantes focos de preocupação ambiental. Por esta razão, este trabalho, visou utilizar das técnicas de Geoquímica do Petróleo para quantificar a contaminação por petróleo e seus derivados. Foram realizadas em 92 amostras de sedimentos de fundo, análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval, através destes resultados a Baía de Guanabara pode ser compartimentada em 5 regiões, sendo a região portuária do Rio de Janeiro a que apresenta as maiores proporções de contaminação por petróleo e seus derivados em relação ao resto da Baía.

1. Introdução

A Baía de Guanabara com uma área de 400 Km² representa a segunda maior baía do litoral brasileiro, é um típico ambiente costeiro em processo de degradação acelerado. A cerca de 5.000 anos (Bigarella e outros, 1970) a área da baía era 60% maior. Segundo Amador (1980), eventos geológicos, tais como: oscilações do nível do mar e modificações de regime hidrológico (motivados por flutuações climáticas) criaram condições para que a linha de costa se situasse próxima a atual, há cerca de 3.000 anos, à expensa de intensa colmatagem da área situada na retaguarda.

Além de todo o aporte sedimentar que chega a Baía através dos sistemas fluviais, a atuação antrópica, tende a acelerar o processo natural de assoreamento. Esse aumento que só vem crescendo, está causando prejuízos tanto na área econômico quanto na ecológica.

Os processos naturais não são os únicos causadores de assoreamento na baía. Esta representa hoje um dos mais importantes focos de preocupação ambiental, devido as constantes agressões que vem sofrendo como: vazamento de óleo, manchas verdes na praia, poluição dentre outros.

Na bacia em torno da Baía de Guanabara localiza-se o segundo maior parque industrial do País, além de zonas portuárias, refinarias e terminais marítimos de petróleo. O acelerado crescimento urbano e industrial, os desmatamentos e aterros contribuíram para um processo de degradação e poluição tanto da Baía e das sub-bacias hidrográficas adjacentes quanto do meio ambiente da região.

Porém, a indústria do Petróleo é uma das maiores responsáveis pela contaminação da baía, esta vem causando danos por vezes irreparáveis ao meio ambiente. Em meados de 1988 após detalhado levantamento realizado, estimou-se em 9,5 t/dia a quantidade de óleo nela lançada, proveniente de refinarias de petróleo, portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), terminais de Petróleo,

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

Segundo Amador (1980) o estágio atual do assoreamento da Baía de Guanabara vem causando elevados prejuízos econômicos, através da restrição a navegação, em vastas áreas do fundo da Baía, e do dispêndio de divisas necessárias para o constante desassoreamento do Porto do Rio de Janeiro e dos canais navegáveis.

Além disso, em função da poluição (principalmente os hidrocarbonetos), houve uma grande redução da pesca comercial na Baía de Guanabara e nas lagoas costeiras.

1.1. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a utilização de técnicas de geoquímica do petróleo na quantificação da contaminação por petróleo e seus derivados na Baía de Guanabara. Por tanto estão sendo utilizados 92 análises de carbono orgânico total (COT) e Pirólise Rock-Eval.

Com os resultados pretende-se fazer uma compartimentação da Baía de acordo com os parâmetros obtidos pelas análises realizadas.

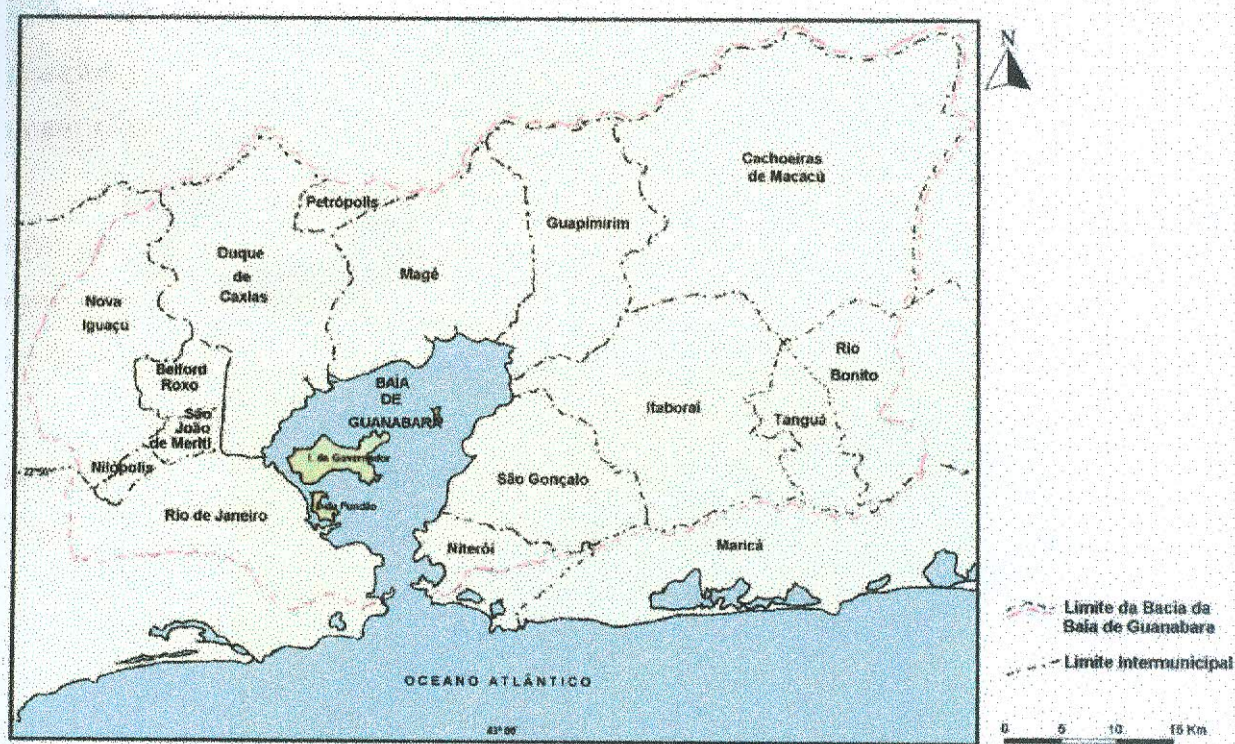


Figura 1: Mapa da Bacia de Guanabara (adaptado por Amador, 1997).

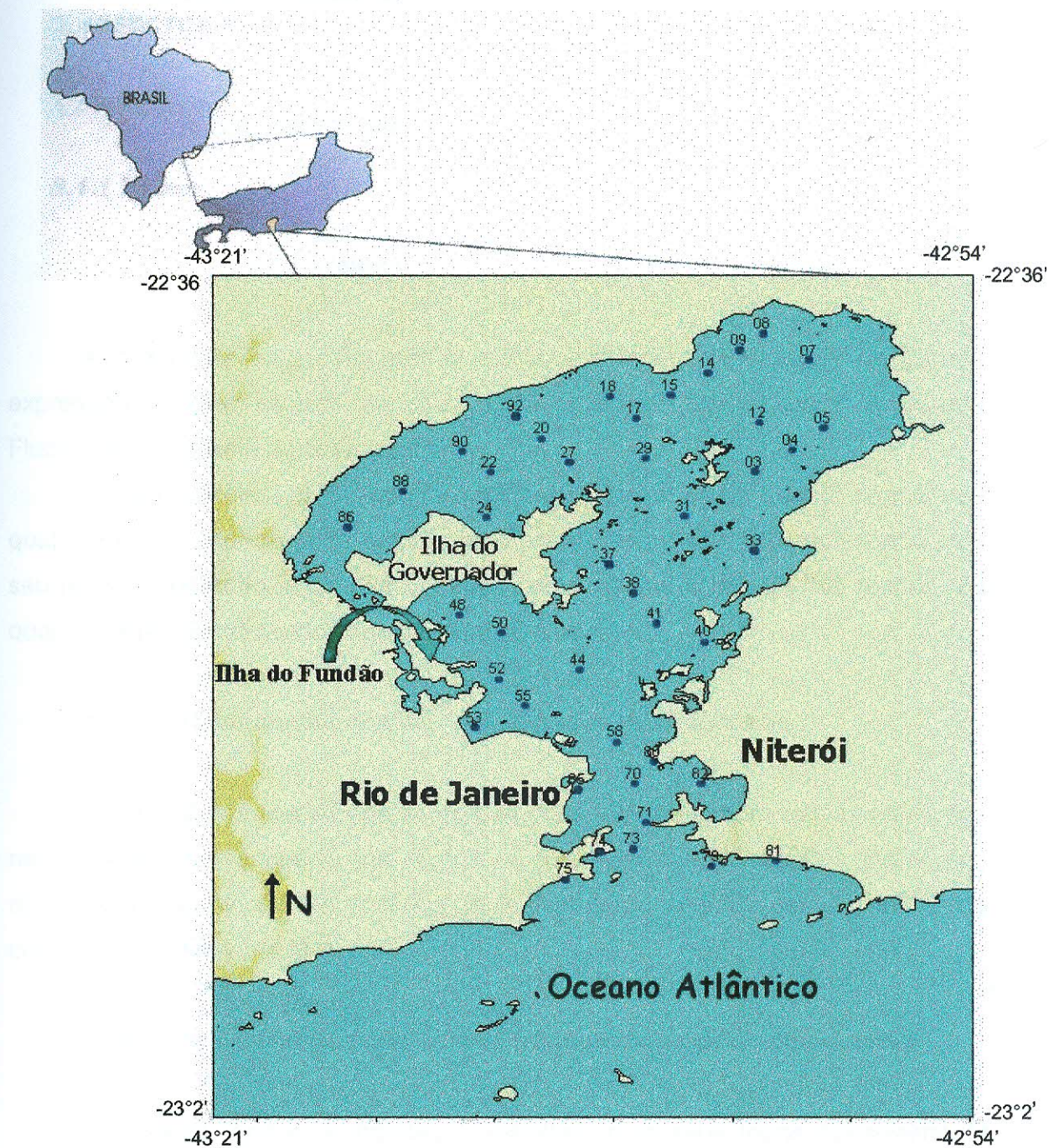


Figura 2: Mapa de localização das Amostras da Baía de Guanabara (Fonte: IBGE).

3. Aspectos Fisiográficos

3.1 Geomorfologia

3.1.1. Relevo

A região da baía compreende quatro províncias fisiográficas de grande expressão regional: escarpa da Serra do Mar, os maciços litorâneos, a Baixada Fluminense, e a Baía de Guanabara.

Segundo Méis, (1976) (apud Amador, 1997) na área da baía distinguem-se quatro domínios de forma de relevo, onde o domínio serrano é caracterizado pelo seu relevo acentuado, escarpado, e suas cotas médias acima de 700 metros. As quatro formas de relevo dominantes se distinguem em:

Escarpas pouco dissecadas dos maciços montanhosos

Em geral, apresentam-se como paredões íngremes, com rochas aflorantes na superfície ou recoberta por regolito e suas elevações (maciços litorâneos) relacionados a blocos deformados tectonicamente, a partir da superfície de cumeada da Serra do Mar.

Esporões rebaixados das serras, fragmentados pela ação erosiva

Apresenta formas alongadas e estreitas, com seus topos sensivelmente inclinados em direção a Serra do Mar na direção geral do oceano; porém a partir dos maciços litorâneos inclinam-se em direção ao centro da Baixada. Correspondem a níveis de ombreiras escalonadas a altitudes variadas representando os interflúvios dos rios que escoam nas escarpas da Serra do Mar em direção à Baixada da Guanabara.

Colinas isoladas ou agrupadas em pequenos aglomerados

Apresentam a forma de meias-laranjas (convexa), ocorrendo isoladas ou agrupadas em pequenos núcleos com seus topos inclinados altimetricamente na direção central da Baía de Guanabara e com uma queda na altitude em direção aos eixos dos principais vales.

Fundos planos ou quase planos das depressões

São áreas de topografia horizontal a sub-horizontal (valley flats) desenvolvendo-se principalmente na periferia da Baía de Guanabara, especialmente nos baixos cursos dos rios Macacu e Iguaçu. Estes estão relacionados a eventos de aggradação e degradação ocorrentes na região desde o Pleistoceno Superior, onde rampas de colúvio e três níveis de terraços (baixo terraço com cascalheiras (TC_2 e TC_1), terraço de várzea antigo (TV_1) e terraço de várzea ou planície de inundação atual (TV_0)). OBS: Amador e Ponzi (1974) registraram associados aos sedimentos marinhos de idade holocênica, a ocorrência de dois níveis de terraços marinhos; TM_1 e TM_2 .

3.1.2. Topografia

Devido aos eventos erosivos e sua origem estrutural, a Bacia de Guanabara caracteriza-se por apresentar uma topografia bastante diversificada e acidentada; tendo como domínio uma depressão, conhecida como Baixada Fluminense, e sendo emoldurada por elevações denominadas de Serra do Mar, maciços litorâneos e serras isoladas.

A Serra dos Órgãos, denominação local da Serra do Mar apresenta uma orientação geral NE-SW, e altitudes oscilando entre 800 e 1800 metros, com alguns picos que ultrapassam 2200 metros.

Nos maciços litorâneos, as altitudes são mais moderadas oscilando entre 500 a 1000 metros; já nas serras isoladas, as elevações originadas por magmatismo alcalino de modo geral, raramente atingem 1000 metros.

A topografia, uma vez que atua no sentido de aumentar a turbulência do ar pela ascendência topográfica, favorece as precipitações.

Como conseqüências deste efeito topográfico às faixas de precipitação tendem a ser mais elevadas da base para o topo das montanhas.

3.2. Vegetação

Segundo o site www.meioambiente.pro.br/baia/menu.htm as condições climáticas e pedogenéticas (que levam à formação do solo) predominantes na área nos últimos 5000 anos permitiram o desenvolvimento de uma cobertura vegetal de grande exuberância (Mata Atlântica) que está hoje muito reduzida. Calcula-se que, em todo o Estado do Rio de Janeiro, reste somente de 10 a 15 % da área originalmente coberta. A floresta tem sido substituída por gramíneas, culturas diversas e pomares no processo de ocupação humana na área da bacia da baía. Em alguns locais a presença de capoeira e capoeirões sinalizam a recuperação da cobertura vegetal natural. Nas áreas mais elevadas da Serra dos Órgãos, onde o clima é mais ameno e seco, predominam os campos de altitudes, caracterizados pela predominância de gramíneas e raros espécimes arbustivos xerofíticos de menor porte. Mesmo nas encostas da Serra do Mar, onde a espessura do solo é da ordem de poucos metros, a umidade do ar e do solo assim como a alta taxa de insolação, criaram as condições para que a floresta se desenvolvesse, com espécimes arbóreos cujas alturas chegam a atingir de 20 a 30 metros. Nas regiões alagadas, na transição do continente para o mar, encontramos os manguezais, hoje restritos ao fundo da Baía.

A Baía de Guanabara, até o seu descobrimento pelos europeus, era quase totalmente cercada de manguezais; Com o início da colonização, parte dos manguezais foi retirada para a construção de atracadouros, portos, e depósitos de navios; Além disso, a cultura da época julgava o mangue como uma área suja, que possuía muita lama (materiais argilosos, provenientes dos rios e areias provenientes do mar). Outro fator que contribuía para essa idéia era o odor característico dos manguezais (pela liberação do gás sulfídrico).

3.3. Hidrografia

A rede de drenagem na baía é responsável pela desembocadura de aproximadamente cerca de 55 drenagens, onde dentre estas cerca de 35 drenagens são de maior importância. A maior parte dos rios que descem a vertente meridional da Serra do Mar, seguem a direção principal NE-SW ou a direção secundária NW-SE dos dobramentos e falhamentos pré-cambrianos.

Estes rios apesar de considerados jovens, vêm sofrendo algumas modificações no seu curso em função das alterações paleoambientais que ocorreram no cenozóico; de acordo com Amador e Amador, 1995 (*apud* Amador, 1997) as oscilações climáticas e variações do nível do mar vêm alterando o regime, perfil de equilíbrio, gradiente, direção de transporte e natureza de carga transportada.

Segundo a HIDROSERVICE-GEIPOT (1974) a descarga líquida média anual afluente à Baía de Guanabara é da ordem de $351,48 \text{ m}^3/\text{s}$, variando entre o mínimo de $166,8 \text{ m}^3/\text{s}$ característico do inverno no mês de agosto e o máximo de $551,7 \text{ m}^3/\text{s}$ característico do verão no mês de fevereiro. Os deflúvios médios mensais (m^3/s) dos principais rios contribuintes para a Baía de Guanabara, juntamente com suas descargas sólidas representam um total anual de aporte da ordem de 4.000.000 toneladas/ano na baía.

3.4. Clima

3.4.1. Temperaturas

A variação anual de temperatura é em função do relevo. O mapeamento das isotermas revela uma nítida diferenciação entre os setores mais elevados da Serra dos Órgãos (Serra do Mar), os maciços litorâneos e serras isoladas e a depressão altimétrica da Baixada Fluminense (Amador, 1997).

As maiores temperaturas, acima de 25 °C, ocorrem nas áreas abaixo de 200 metros de altitude, englobando a Baixada Fluminense. Nas áreas mais elevadas as temperaturas atingem índices entre 20 °C e 18 °C. As temperaturas menores, durante o mês de julho, tendem para índices médios inferiores a 13 °C nas áreas situadas acima de 1000 metros, enquanto que na Baixada a temperatura média oscila entre 19 °C e 20 °C. Nesta área o inverno é ameno e o verão climático é sempre quente e muito longo, de setembro a março, embora a temperatura máxima se verifique, normalmente, em dezembro ou janeiro.

3.4.2. Pluviosidade

Para esta análise, foram utilizadas as informações médias mensais relativas à altura total das chuvas no período de 1931 a 1975, de 59 estações distribuídas no território fluminense, onde 15 estão situadas na Bacia de Guanabara (Amador, 1997).

Segundo a distribuição média anual da pluviosidade, no setor ocidental da Serra dos Órgãos, os valores da precipitação oscilam entre 1100 mm e 2100 mm, na estação da Praça XV (atualmente deslocada para o Parque do Flamengo). No maciço costeiro (cota de 5 metros de altitude) a média anual de precipitação oscila entre 1700 e 1900 mm já na estação de Santa Teresa (cota de 233 metros de

altitude) o valor médio de precipitação varia entre 1300 a 1500 mm e na Baixada entre 1000 e 1500 mm

Entretanto, existem distorções que levam, por exemplo, algumas estações situadas em altitudes mais baixas apresentarem valores de precipitação mais elevados (> 2100 mm) do que áreas mais elevadas da Serra dos Órgãos (1700 a 1900 mm).

4. A Bacia da Guanabara Hoje

Segundo J.P. Rios (2003) a Baía de Guanabara reflete, hoje, o uso indevido do ambiente à sua volta durante séculos. Ela é o corpo receptor dos despejos de sua Região Hidrográfica de 4500 km², em grande parte coincidente com a Região Metropolitana do Rio de Janeiro. A maior parte do lixo e do esgoto da população vai ter a ela através de 35 rios e, quase sempre, sem nenhum tratamento prévio.

Os afluentes da costa oeste da Baía, do canal do Mangue, no município do Rio de Janeiro, até o rio Sarapuí, no município de Duque de Caxias, são os que apresentam as piores condições sanitárias e de qualidade da água. Esses rios drenam áreas densamente ocupadas, com alto grau de favelização ao longo de seus cursos, recebendo grandes quantidades de esgotos 'in natura' e resíduos sólidos (J.P. Rios (2003).

Os rios que desembocam no fundo da Baía, dentre eles o Guapimirim e o Roncador, têm a melhor qualidade da água na bacia, apresentam extensas áreas de manguezal em bom estado de conservação e são fontes de abastecimento público dos municípios de Niterói e São Gonçalo. Os rios da costa leste que drenam os municípios de São Gonçalo e Niterói vêm aumentando gradativamente seu processo de deterioração.

Na bacia em torno da Baía de Guanabara localiza-se o segundo maior parque industrial do País, além de zonas portuárias, refinarias e terminais marítimos de petróleo. O acelerado crescimento urbano e industrial, os desmatamentos e aterros contribuíram para um processo de degradação e poluição tanto da Baía e das sub-bacias hidrográficas adjacentes quanto do meio ambiente da região.

São lançados na Baía 18 m³/s de esgotos sanitários, dos quais apenas 4,5 m³/s recebem tratamento. Dentre os poluentes observados, além dos esgotos, destacam-se 6,5 t/dia de óleo lançadas por terminais marítimos de petróleo, estaleiros e diversas indústrias. Além da carga orgânica de quase 100 t/dia, as indústrias lançam cerca de 0,3 t/dia de metais pesados.

As condições de saneamento da bacia são muito desniveladas, sendo os municípios do Rio de Janeiro e Niterói os que apresentam as condições mais satisfatórias.

Quanto aos resíduos sólidos, a situação também é crítica. Segundo J. Rios (2003) os municípios do Rio de Janeiro e Niterói são os que apresentam um atendimento melhor de serviços de coleta, tratamento e destinação final dos resíduos, mas, mesmo assim, nem toda a área municipal é atendida de forma satisfatória. Os aterros existentes, de um modo geral, não apresentam condições satisfatórias de operação, comprometendo o lençol freático e trazendo problemas sanitários para as populações situadas em seus entornos.

Como se não bastasse todo esse agente poluidor da Baía de Guanabara, na madrugada de 18 de janeiro de 2000, um duto da Petrobrás que deveria levar óleo combustível da Ilha D'Água para a refinaria Duque de Caxias (Reduc) se rompeu, lançando uma imensa quantidade de óleo na baía.

Por quatro horas, 1,3 milhões de litros de óleo se misturaram às águas poluídas da Guanabara, que, no entanto em volume, não foi o maior desastre dessa natureza. Em 1975, o petroleiro grego Tarik derramou cinco milhões de litros de óleo na entrada da Baía, longe dos manguezais, causando assim um dano ambiental de menor proporção se comparado ao derrame de janeiro de 2000 (Vieira, Revista Época, 2000).

4.1. Principais Conseqüências

Com todo esse quadro de degradação ambiental que vem ocorrendo na Bacia de Guanabara, pode-se destacar suas principais conseqüências:

- Ocorrência de enchentes catastróficas, com interrupção de atividades sócio-econômicas e prejuízos materiais à sociedade;

- Ocorrência de inúmeros surtos de doenças de veiculação hídrica, tais como: leptospirose, hepatite infecciosa, febre tifóide e paratifóide, gastroenterites, cólera e esquistossomose;
- Erosão das margens, assoreamento e obstrução dos cursos d'água e das lagoas pelo lançamento de resíduos sólidos e uso indevido do solo até mesmo a ocupação dos terrenos marginais e a construção de aterros para instalação de moradias, inclusive do tipo palafitas;
- Assoreamento crescente da Baía, estimado em 81 cm a cada 100 anos, com base no período de 1938 a 1962, pelo uso inadequado do solo e desmatamentos das encostas da Serra do Mar;
- Destruição paulatina dos manguezais, devido aos aterros clandestinos e à extração de madeira;
- Deterioração dos aspectos de balneabilidade na quase totalidade das 53 praias do interior da Baía;
- Redução da pesca comercial na Baía de Guanabara e nas lagoas costeiras, em função a poluição;
- Conflitos de uso da água, sobretudo nas bacias dos rios Macacu e Inhomirim.

Assim, a Baía de Guanabara vem sofrendo ameaças no seu caráter morfológico (como diminuição do espelho d'água e assoreamento); na qualidade das águas (como aumento da concentração de matéria orgânica, contaminação química, contaminação microbiana e eutroficação); e no caráter biota (como a destruição de manguezais, poluição das águas e poluição dos sedimentos).

5. Geologia Regional

A Bacia de Guanabara apresenta uma área de aproximadamente 4.500 Km², incluindo a Baía de Guanabara, sendo constituída por rochas graníticas e gnáissicas Pré-Cambrianas; pelas formações Pré-Macacu, Macacu e Caceribu de idades Cenozóica; assim como de sedimentos holocênicos fluviais, coluviais, marinhos e flúvio-marinhos (Figura 3).

Segundo Penha *et al.* (1980), as rochas de idade Pré-Cambriana seriam um complexo Migmatítico caracterizado por migmatitos, metatexitos, diatexitos e rochas granitóides estruturadas. Estas constituem os gnaisses e migmatitos da "Série Serra dos Órgãos" definidos por Rosier, 1965.

As entidades litológicas Pré-Cambrianas são representadas por cinco unidades básicas de mapeamento (Unidade Santo Aleixo, Unidade Bingen, Unidade σ , Granito Suruí e Granito Andorinha), onde duas (Unidade Santo Aleixo e Unidade Bingen) englobaria as litologias mais antigas de área.

5.1. Unidade Santo Aleixo

Representada principalmente por migmatitos com estruturas estromáticas, dobradas, scholen e agmáticas; leucossomas graníticos ou pegmatóide, intercalado por melanossola variando de biotita xisto a anfibolito.

A unidade é cortada por diques de diferentes composições e origem; onde se destacam os corpos tabulares do granito andorinha. As relações de contato não são claras, sendo encontrados a oeste e na região serrana em contato transicional com a Unidade Bingen e ao sul, são observadas relações de contato com o gnaisse granítico.

5.2. Unidade Bingen

Esta unidade registra-se a uma estreita porção setentrional da folha de Petrópolis no sopé da Serra dos Órgãos. Caracterizada principalmente pela presença de um biotita gnáisse granítico homogêneo, grão médio a fino, e gnaissificação moderada ou ausente nos núcleos de aspecto granítico.

Localmente observa-se a presença de gnáisses bandados, estromáticos, típicos da Unidade Santo Aleixo adjacente.

5.3. Unidade σ (Gnaisse Granítico)

Ocorre na Região Serrana e Baixada Fluminense, correspondente ao gnaisse granitóide de Rosier (1957). É caracterizados por um gnaisse granítico a granodiorítico com lineação marcante, granulação média, cor rósea, apresentando estruturas dobradas e freqüentes diques de metabasito deformado.

Está em contato com a Unidade Bingen, por faixas migmatizadas (escala de afloramento), granito Suruí e pouco marcados pela Unidade Santo Aleixo.

5.4. Granito Suruí

Localizado na "Serra da Palha" em Suruí, representa os granitos porfiróides definidos por Rosier (1965). Tratam-se de um granito orientado de megacristais de feldspato potássico orientado, e matriz quartzo diorítica de grão médio. Segundo Penha *et al.* (1980), o granito Suruí corresponde a um granito anatético, parautoctone, e que sofreu processos metassomáticos em condições sintectônicas.

5.5. Granito Andorinha

Está presente em toda a área da Folha Petrópolis. Ocorre geralmente sob a forma de corpos tabulares, com espessura variada, cortando todas as litologias até então descritas. Segundo Rosier (1957), este representa o denominado "granito cortando em faca".

Trata-se de um biotita granito, com tendência porfirítica, normalmente homogêneo e grãos variando de médio a fino. A distinção entre o Granito Andorinha e o Granito Suruí, só se faz possível pela presença de microclina na matriz do primeiro.

Trabalhos feitos por Penha *et al.* (1980), mostraram que o granito andorinha é cortado por diques de granito rosa e diabásio em várias localidades.

5.6. As Camadas de Pré-Macacu

Segundo Méis e Amador (1977), os sedimentos destas camadas são os mais antigos e apresentam idade Terciário Médio. São constituídos por intercalações de sedimentos finos, siltico-argilosos, com materiais arenosos e arenoargilosos.

Podem ocorrer lentes enriquecidas em cascalho fino, geralmente anguloso. Por aflorarem em pontos muito localizados, esta seqüência deposicional não é passível de ser mapeada em superfície. Sobre essa formação, se localizam, em inconformidade erosiva, os sedimentos da Formação Macacu.

5.7. Formação Macacu

Segundo trabalhos produzidos por Méis e Amador (1972 e 1977), a Formação Macacu é seguida de eventos agradacionais do final do Terciário ao Quaternário. Constituída em uma sucessão de lentes e camadas pouco espessas de sedimentos finos, predominantemente arenosos, pouco consolidados e afossilíferos. É bastante comum encontrar estruturas do tipo *cut and fill* nesta formação.

Os materiais da Formação Macacu jazem em discordância sobre o embasamento pré-cambriano, e datam do Pleistoceno Inferior a Médio.

5.8. Formação Caceribu

Considerando como depósitos aluviais e coluviais do Pleistoceno Superior foram reconhecidos por Amador *et al.* (1976 e 1978), na região do Recôncavo da Guanabara.

Esta formação é caracterizada por arenitos grosseiros com matriz caulínica, conglomerados e areias feldspáticas, provando assim as condições de transporte torrencial variáveis em função das condições de gradiente, provavelmente devido a um clima semi-árido.

São observados na baixada fluminense depósitos marinhos, aluviais, coluviais e fluvio-marinhos de idade Holoceno.

5.9. Formação Magé

Segundo Amador e Ponzi (1974a), os materiais da Formação Magé jazem em discordância sobre rochas do embasamento e os sedimentos da Formação Macacu, de Méis (1977); datados como Pleistoceno Superior ao Holoceno Médio.

Em superfície, esta apresenta duas litofácies básicas: granulo a areia média e material argilo-siltico. Em subsuperfície, consiste numa seqüência de sedimentos flúvio marinho composto por areia grosseira a média, finas a argilosas e argilosiltosa.

5.10. Depósitos Fluviais e Aluviais do Holoceno

São encontrados particularmente na baixada fluminense junto à costa ou ajustados as bacias hidrográficas existentes. Segundo Amador (1980a), pequenas oscilações climáticas condicionaram a deposição de sedimentos fluviais de várzea, relacionados aos terraços TV2 e TV1 (Depósito de Várzea - nomenclatura de Bigarella, 1971).

Os depósitos de várzea TV2 são constituídos por areias finas estratificadas, já os depósitos de várzea TV1 são basicamente sedimentos finos (argilo-siltico) bastante orgânicos.

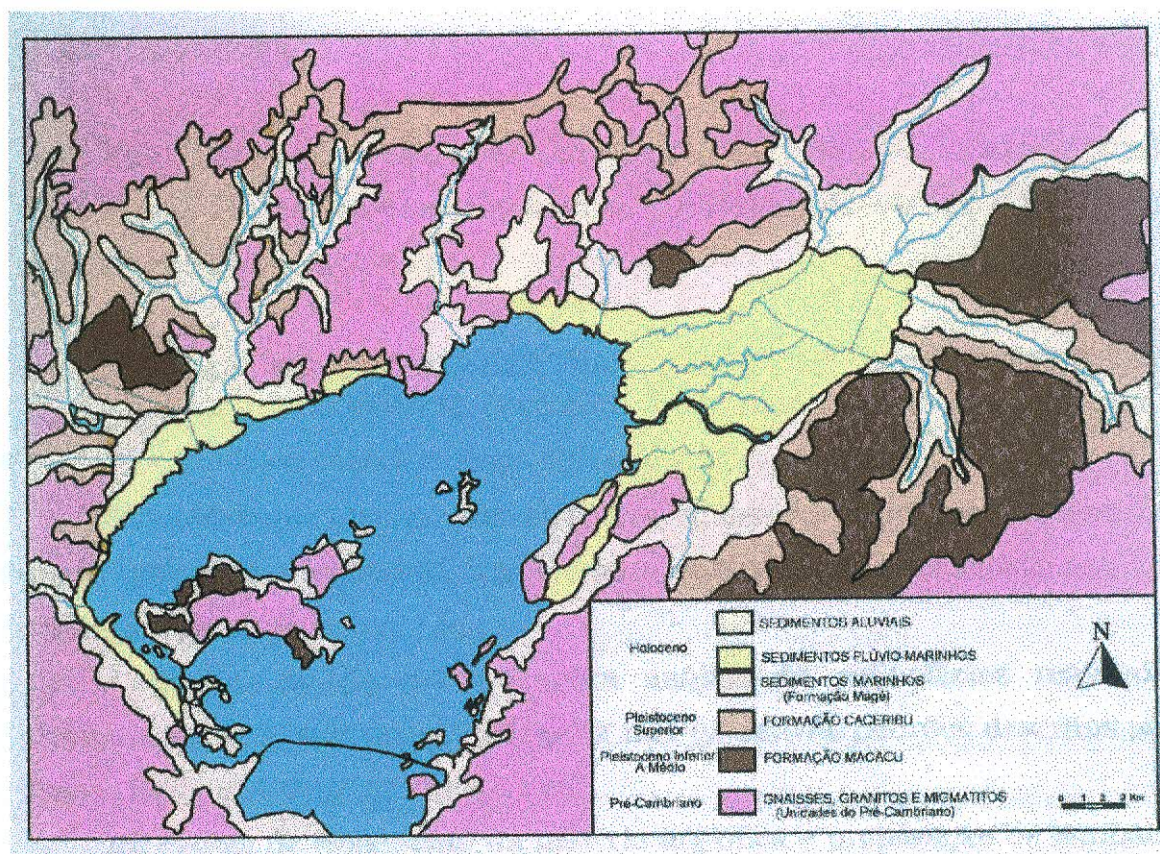


Figura 3: Mapa geológico da Bacia de Guanabara (adaptado de Amador, 1997)

6. Metodologia

As amostras foram preparadas segundo o padrão utilizado pelo Laboratório de Preparação de Amostras /Gerência de Geoquímica/CENPES/PETROBRAS.

6.1.1. Preparo das Amostras

O primeiro procedimento executado foi a secagem das amostras para serem pulverizadas e acondicionadas em recipientes apropriados.

Logo após o preparo da amostra foi feita a extração. Para esse procedimento, pesou-se 60 a 60.5 g de amostra em um becher de 250 µl e este foi coberto com papel alumínio. Logo é Colocado 50 µl de padrão I (C12, 20,24,36) – padrão: *n*-alcanos deuterado – Padrão *Surrugate*. Adicionou-se uma medida de cobre granulado e 150 µl de hexano. Levou-se ao ultrassom por 3 minutos. Colocou-se mais 100 µl de hexano e extraiu-se novamente este, deixando cair todo o hexano e logo após deixando cair sobre o papel filtro todo o sedimento. Todo o sedimento presente no papel de filtro, foi concentrado e passado para frascos. Após a secagem das mesmas, as amostras foram pesadas, adicionar mais 50 µl do padrão II (*n*-C16 – deuterado) no frasco. Adicionou-se 1000 µl de hexano lavando as paredes do frasco. Separou-se 500 µl da solução e depositou-se no outro frasco para Cromatografia gasosa (frasco A0). Lavou-se a seringa 3 vezes com CH₂CL₂ e depois 3 vezes com hexano. Após a secagem colocou-se as etiquetas de identificação.

A terceira etapa foi realizada para análise da Cromatografia gasosa (CG), a qual foi utilizada para separar uma mistura de compostos orgânicos de modo mais refinado que a feita pela cromatografia líquida. Seus resultados são apresentados sob a forma de gráfico (cromatograma) onde o eixo das ordenadas é registrado a abundância relativa de cada composto, e no eixo das abscissas é representado o tempo. Ambos os eixos estão em escala linear e com valores crescentes. Assim pode-se identificar a distribuição dos compostos orgânicos presentes.

No cromatógrafo a gás 50mg do extrato foi diluída com 1mL de diclorometano. Cada família de moléculas foi então vaporizada e misturada com gás de arraste inerte, Hélio, num fluxo de 40cm/s. Essa mistura gasosa percolou a coluna capilar, que apresentou sua superfície interna revestida com um filme (0,25µm de espessura) de um líquido não volátil (fase estacionária). A medida que as moléculas dos compostos orgânicos se moveram dentro da coluna capilar, foram repetidamente retidas e liberadas pelo líquido com diferentes eficiências. As moléculas com maior peso molecular foram retidas por mais tempo, por serem menos voláteis. Assim, a temperatura da coluna capilar foi gradualmente aumentada para permitir a retirada também das moléculas maiores. A programação automatizada de temperatura compreende o intervalo de 40°C a 320°C, com uma taxa de crescimento de 2,5°C/min. À saída da coluna capilar as moléculas foram detectadas pelo detector por ionização em chama de hidrogênio, mantido aquecido a 340°C. Como resultado a magnitude da corrente iônica foi graficada num cromatograma, onde cada pico indica a proporção de moléculas com determinado número de átomos de carbono. O sinal analógico gerado pelo cromatógrafo foi processado pelo sistema HPChem.

Devido a incapacidade da cromatografia gasosa revelar a estrutura ou a massa de uma molécula, se fez necessário a utilização de uma Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Nesta análise a abundância relativa e a proporção entre seus diferentes grupos, ou mesmo sua ausência, foram utilizados como parâmetros indicadores de origem, maturação e biodegradação dos extratos orgânicos e óleos.

O conjunto de aparelhos que foram utilizados consiste de um cromatógrafo a gás com a temperatura da interface mantida a 310°C. Para a análise CG-EM injetou-se no cromatógrafo 1mg da fração de hidrocarbonetos saturados diluída em cerca de 100µl de *n*-hexano. O injetor foi mantido a 300°C. A coluna capilar foi revestida internamente por uma película líquida de fenil-metilsiloxano de 0,25µm de espessura. O gás de arraste empregado foi o He, mantido a 40°C, e com velocidade de fluxo de 33cm/s. Inicialmente a programação de temperatura aplicada foi de 55-150°C, com taxa de crescimento de 20°C/min, e de 150-320°C,

com taxa de 1,5°C/min. Após a passagem e separação das moléculas pelo cromatógrafo, que teve uma duração de cerca de 140min, elas foram introduzidas numa fonte iônica, no qual foram submetidas à ionização por impacto de elétrons (energia de 70eV), de modo a terem sido quebradas formando íons de diferentes massas. A seguir, esses íons entraram no analisador de massas (quadrupolo), onde foram fragmentados, com diferentes massas e separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e, finalmente detectados através de um multiplicador de elétrons. Esta mistura de íons passou através de um campo magnético que separou os íons de diferentes massas, passando em seguida por um detetor. O registro com os íons presentes, e suas concentrações relativas, correspondem ao que se denomina fragmentograma. O monitoramento seletivo de íons é efetuado a uma velocidade de varredura de 0,5 scan/s.

Os espectros de massas são utilizados na identificação dos compostos orgânicos porque estes possuem fragmentações típicas, rompendo-se em suas ligações químicas mais fracas. Assim, é possível monitorar os compostos separadamente, sendo obtidos perfis de distribuição para o íon de uma determinada razão massa/carga (m/z), os chamados fragmentogramas ou cromatogramas de massa. As classes de compostos mais estudadas em geoquímica de petróleo são os hopanos (m/z 191), os esteranos (m/z 217) e os metil-esteranos (m/z 231). As informações foram processadas por um computador HP Chemstation. A identificação dos picos foi efetuada por interpretação do espectro de massas e do tempo de retenção. As razões entre os compostos foram calculadas de acordo com as áreas dos picos dos fragmentogramas.

6.1.2. Análise Surfer

Este programa foi utilizado para confecção de mapas de contorno, pois ele oferece a possibilidade de plotar e interpolar dados fornecidos a este, distribuindo-os em um plano.

O procedimento ocorre de forma seqüencial. Inicialmente gera-se no EXCEL uma planilha contendo os pontos da amostra, suas coordenadas para georeferenciar o mapa e o dado de interesse para a interpolação.

Importa-se o mapa digitalizado da Baía de Guanabara e a planilha para o programa SURFER. Seleciona-se a opção do tipo de interpolação, os intervalos desejados e as cores. Sobre põe-se o mapa da Baía com o mapa de contorno gerado, obtendo-se assim o resultado final.

6.2. Métodos Geoquímicos

As análises de geoquímica orgânica utilizadas neste trabalho consistiram do Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Gasosa. Estas análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS.

6.2.1. Carbono Orgânico Total

O primeiro processo a ser feito para a maceração da amostra é pulverizá-la e peneirá-la a 0.177 mm (80mesh), sendo posteriormente pesada cerca de 0.25 – 0.26 gramas da amostra em cadinho de porcelana filtrante. À amostra, devidamente pesada, foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) 6N, a quente, durante aproximadamente 1 hora, para a eliminação completa dos carbonatos.

Após este procedimento, a amostra foi lavada durante 4 horas, no mínimo, no final deste processo, teste com nitrato de prata (AgNO_3). Em seguida a amostra é secada numa estufa a temperatura em torno de 80°C , sendo novamente pesada.

O equipamento utilizado é o determinador WR-12 da LECO, compondo-se de forno de indução e determinador propriamente dito.

Após o processo analítico de preparação, a amostra foi levada ao forno de indução para queima em presença de O_2 .

O sinal da célula é processado no circuito integrado e registrado no circuito digital, sendo feita a leitura direta da quantidade de carbono na amostra, que é fornecida em termos de porcentagem em peso de carbono orgânico na rocha.

6.2.2. Cromatografia Gasosa

A fração de hidrocarbonetos alifáticos, separada por cromatografia em fase líquida, foi detalhada por cromatografia em fase gasosa, a qual permitiu a obtenção de informações sobre a composição do extrato, principalmente das *n*-parafinas (parafinas normais) e das isoparafinas (parafinas ramificadas).

A análise da fração de hidrocarbonetos alifáticos foi efetuada em cromatógrafo HP 5890A com detector de ionização da chama (FID). O sistema foi operado por injeção automática na forma Splitless (0.89 min. fechamento), usando uma coluna DB-1 da sílica fundida com 30m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno, estando sua parede revestida com um filme de 0.25 μ m de fase estacionária (metil silicone).

O injetor e o detector (FID) foram mantidos, respectivamente, a temperaturas de 300°C, o H₂ foi utilizado como gás de arraste a uma velocidade linear de 50 cm/s a 40°C. A temperatura final foi mantida por 10 minutos. Os resultados foram obtidos através de cromatogramas gasosos.

6.2.3. Pirólise Rock-Eval

Esta técnica consiste na simulação laboratorial do processo natural de geração de hidrocarbonetos, envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores às aquelas normalmente registradas em subsuperfície (400 à 500°C), tornando possível, desta maneira, a ocorrência de reações termoquímicas num curto espaço de tempo (Figura 4).

Os resultados da pirólise Rock-Eval são registrados através de três picos característicos. O primeiro deles (P1-com área correspondente S1) está relacionado aos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos e que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos; o segundo pico (P2-com pico correspondente S2) corresponde aos hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico da matéria e o terceiro pico (P3-com pico correspondente

S3) está relacionado ao dióxido de carbono (CO_2) liberado durante a pirólise da matéria (Figura 5).

Parâmetros obtidos com base nos resultados de Pirólise Rock-Eval:

- Razão $\text{S1}/(\text{S1} + \text{S2})$, ou índice de produção (IP), é uma indicação da quantidade relativa de hidrocarbonetos livres presentes na amostra.
- Razão $\text{S2}/\text{COT}$, ou índice de hidrogênio (IH), indicativo da razão entre os hidrocarbonetos liberados e o conteúdo de carbono orgânico total.
- Razão $\text{S3}/\text{COT}$, ou índice de oxigênio (IO), indicativo da razão entre o dióxido de carbono (CO_2) e o conteúdo de carbono orgânico total.

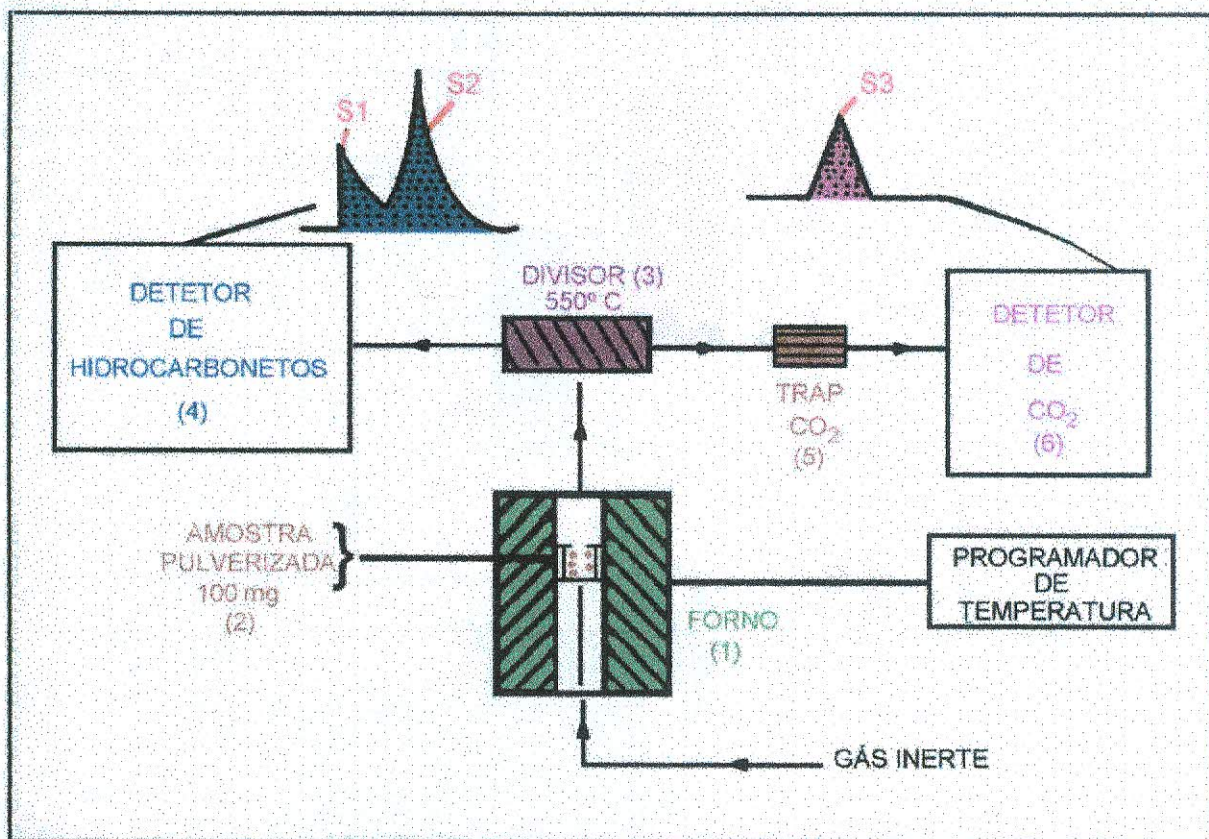
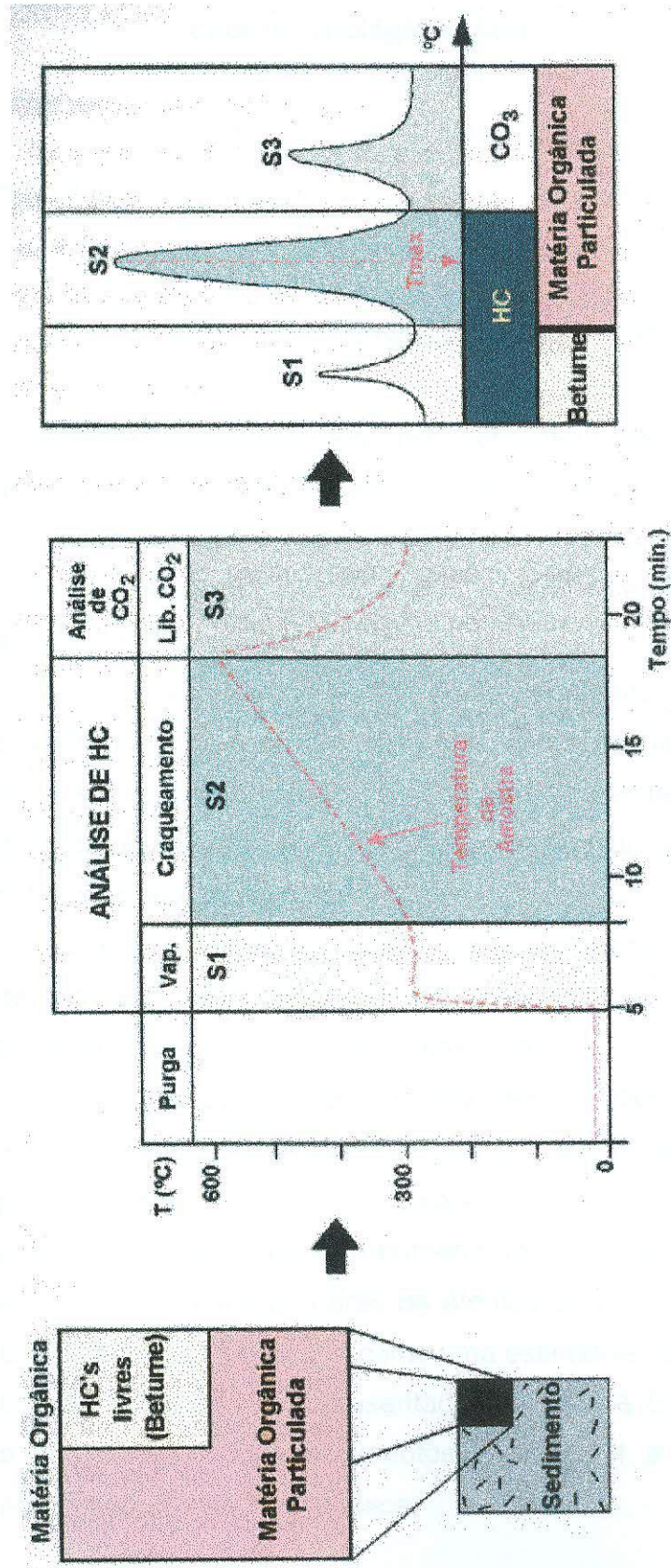


Figura 4: Desenho esquemático do equipamento utilizado na Pirólise Rock-Eval (Espitalié *et al*, 1977).



6.3. Marcadores Biológicos Acíclicos

Aqui descrito os dois principais grupos: Alcanos normais e Isoprenóides acíclicos.

6.3.1. Alcanos Normais (n-alcanos)

Alcanos normais são hidrocarbonetos saturados acíclicos, cuja fórmula geral C_nH_{2n+2} , se dá pela inserção da unidade $-CH_2-$, formando assim uma série homóloga, na qual se tem o metano (CH_4), como sendo o primeiro componente da série. Sua cadeia é uma sucessão de átomos de carbono, unidos por uma ligação simples, não possuindo ramificação.

Os n-alcanos por serem muito abundantes e pela sua fácil detecção por cromatografia gasosa são utilizados como biomarcadores. A distribuição deste pode ser importante como um parâmetro ambiental, pois sua distribuição abrange os componentes de baixo a alto peso molecular, assim podendo fornecer indícios sobre sua origem biológica.

Os parâmetros obtidos dos cromatogramas dos n-alcanos incluem a determinação da evolução térmica de rocha geradora, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional dos sedimentos.

Bray & Evans (1961) idealizaram o índice preferencial de carbono (IPC); Phillipi (1965) e Scalan & Smith (1970) introduziram o parâmetro de predominância ímpar-par. Este parâmetro de predominância ímpar-par representa a razão dos n-alcanos com números ímpares de átomos de carbono sobre os n-alcanos com números pares de átomos de carbono (medidos na faixa do C_{25} a C_{33}) e que pode ser usada como uma estimativa da extensão da evolução térmica. Os resultados do IPC representados por Bray & Evans (1961 e 1965) variam de 2 a cerca de 10 para sedimentos recentes, 1 a 3 para sedimentos antigos e aproximadamente 1 para óleos.

Os n-alcenos na faixa $C_{25} - C_{33}$ são originados de vegetais terrestres superiores e de peso molecular médio ($C_{15} - C_{17}$) são oriundos de organismos pelágicos e bentônicos, tais como fitoplâncton e bactéria.

6.3.1.1. Isoprenóides acíclicos

Este grupo compreende os alcenos ramificados, formados de várias combinações decorrentes da ligação de unidades isopreno C_5 (Tissot & Welte, 1984). Foram descobertas dois tipos principais de ligações de isoprenóides regulares: head-to-tail e head-to-head.

Estudos recentes com hidropirólise de metagênese (Rowland *et al.* (1988) tem sugerido que tanto Pr como Fi podem ser gerados pelo craqueamento de lipídeos de archaeobactéria. Estes estudos sugerem, contudo, que a abundância relativa de Pr e Fi em matéria orgânica sedimentar é um reflexo de diferenças de aporte relativo de diferentes organismos.

Segundo Tissot & Welt (1984) os isoprenóides regulares entre C_9 e C_{40} são a forma mais comum de ocorrer em matéria orgânica sedimentar, sendo o C_{19} (pristano) e C_{20} (fitano) os componentes mais conhecidos e geralmente mais abundantes nestes sedimentos.

Brooks *et al.* (1969) sugeriram que pristano e fitano são formados preferencialmente do fitol (cadeia lateral de molécula de clorofila) por processo de oxidação e redução, respectivamente. A relação pristano / fitano podem indicar processos de oxidação durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, onde a presença de altas razões de pristano / fitano indicam um ambiente terrestre oxidante e baixas razões, podem ser indicativas de matéria orgânica marinha de ambiente redutor.

A razão pristano / fitano quando encontradas em abundância podem indicar o ambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica (Brooks *et al.*, 1969; Powell & Mckirdy, 1973; Didyk *et al.*, 1978). Brooks sugeriu que altas razões de pristano / fitano indicariam um ambiente terrestre oxidante e baixas razões podendo ser

indicativa de matéria orgânica marinha de ambiente redutor. Didyk *et al.* (1978) correlacionou a razão pristano / fitano com o ambiente deposicional de sedimentos recentes e antigos, no qual as baixas razões de pristano / fitano seriam indicativos de ambientes deposicionais anóxicos e as altas razões para o processo oposto. Lijmbach (1975) sugeriu que, quando a razão pristano / n-C₁₇ é maior que 1, o ambiente deposicional da rocha geradora deve ser relacionado a condições de turfeira e quando a razão é menor que 1, o ambiente de deposição está relacionado a uma alternância de condições pantanosas e de água exposta.

As abundâncias relativas e as concentrações absolutas da razão pristano / fitano são mais elevadas nos sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos de ambientes evaporíticos, marinhos carbonáticos e lacustres salinos que nos sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos de ambiente lacustres de água doce, marinhos deltaicos e marinhos abertos.

6.3.2. Cíclicos

São descritos aqui dois grupos de maior interesse neste trabalho: terpanos e esteranos.

6.3.2.1. Terpanos

Os terpanos cíclicos podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

Os terpanos tricíclicos e tetracíclicos ocorrem em óleos e extratos de sedimentos. Terpanos tricíclicos ocorrem como uma série homóloga com um número de átomos de carbono variando de C₁₉ até C₅₄, contudo os componentes C₁₉ a C₂₆ são geralmente mais abundantes.

Terpanos tetracíclicos são restritos a variação C₂₄ a C₂₇, e derivam, possivelmente da degradação de triterpanos pentacíclicos, particularmente

hopanos ou precursores de vegetais terrestre superiores. A larga ocorrência de terpanos tricíclicos estendidos sugerem que esses componentes também devem ser de origem bacteriana.

Hopanos são os mais comuns e bem estudados terpanóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos, sendo encontrados em bactéria e cianobactéria (Ensminger *et al.*, 1974; Van Dorseelaer *et al.*, 1974; Ourisson *et al.*, 1979). A cadeia lateral na posição C-21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos estendidos que variam de C₂₇ a C₃₅ e que não incluem o membro C₂₈, o qual é menos comum.

Os hopanóides apresentam dois importantes íons de fragmentação, facilitando a identificação desta classe. O primeiro é o íon m/z 191 formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula e o segundo fragmento é o íon m/z 148 + R baseado nos anéis D e E, onde o R refere-se à massa da cadeia lateral R, de forma que a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R.

6.3.2.2. Esteranos

Esteranos, assim como os terpanos, são largamente usados em estudo de marcadores biológicos. Os esteranos mais comuns em rochas sedimentares e petróleos são os componentes C₂₇ – C₂₉, embora componentes de menor peso molecular (C₂₁ – C₂₂) também ocorram (Huang & Meinchein, 1978; Connam *et alli*, 1980; Seifert & Moldowan, 1986). Mais recentemente, Moldowan *et al.*, (1985) reconheceram componentes C₃₀ em alguns sedimentos e óleos de origem marinha. Esteranos e outros hidrocarbonetos esteróides (esteranos, diasteranos e diasterenos) são derivados de esteróis, ou cetonas esteroidais, sendo originadas de vegetais terrestres superiores e algas. Geralmente, é assumido que os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariontes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Seifert & Moldowan, 1986; Volkman, 1986; De Leeuw & Bass, 1986).

Os componentes C₂₇, C₂₈ e C₂₉ são os hidrocarbonetos esteróides dominantes, contudo uma variação de C₁₈ a C₃₁ pode ocorrer. Simplificando, C₂₇ e C₂₈ são os esteróides majoritários do plâncton marinho, enquanto os esteróis C₂₇ e C₂₉ predominam em vegetais terrestres superiores e animais.

Mackenzie *et al.* (1982) sugeriram que sedimentos marinhos imaturos tende a mostrar abundâncias mais elevadas de C₂₁ e C₂₂ do que aquelas não marinhas. Haven *et al.* (1985) propuseram que altas abundâncias relativas de tais componentes são típicas de condições hipersalinas.

Os esteranos podem ser considerados úteis como marcadores biológicos indicadores de aporte de fonte (plâncton) tão bem quanto de paleoambiente de deposição, isto se for considerado tanto a sua distribuição como sua concentração.

7. Resultados

7.1. Profundidade

A entrada da Baía de Guanabara apresenta as maiores profundidades de lâmina d'água, isto ocorre por ela ser a área mais próxima do Oceano Atlântico, no qual a entrada de água e as correntes são muito mais intensas.

Na parte setentrional, a profundidade máxima não ultrapassa 12 metros, ao contrario da entrada da Baía que pode chegar a valores acima de 39 metros. Essa área apresenta a maior concentração de deságüe dos rios, e também a menor área de influência do Oceano.

Essas profundidades podem ser observadas na Figura 6.

PROFUNDIDADE

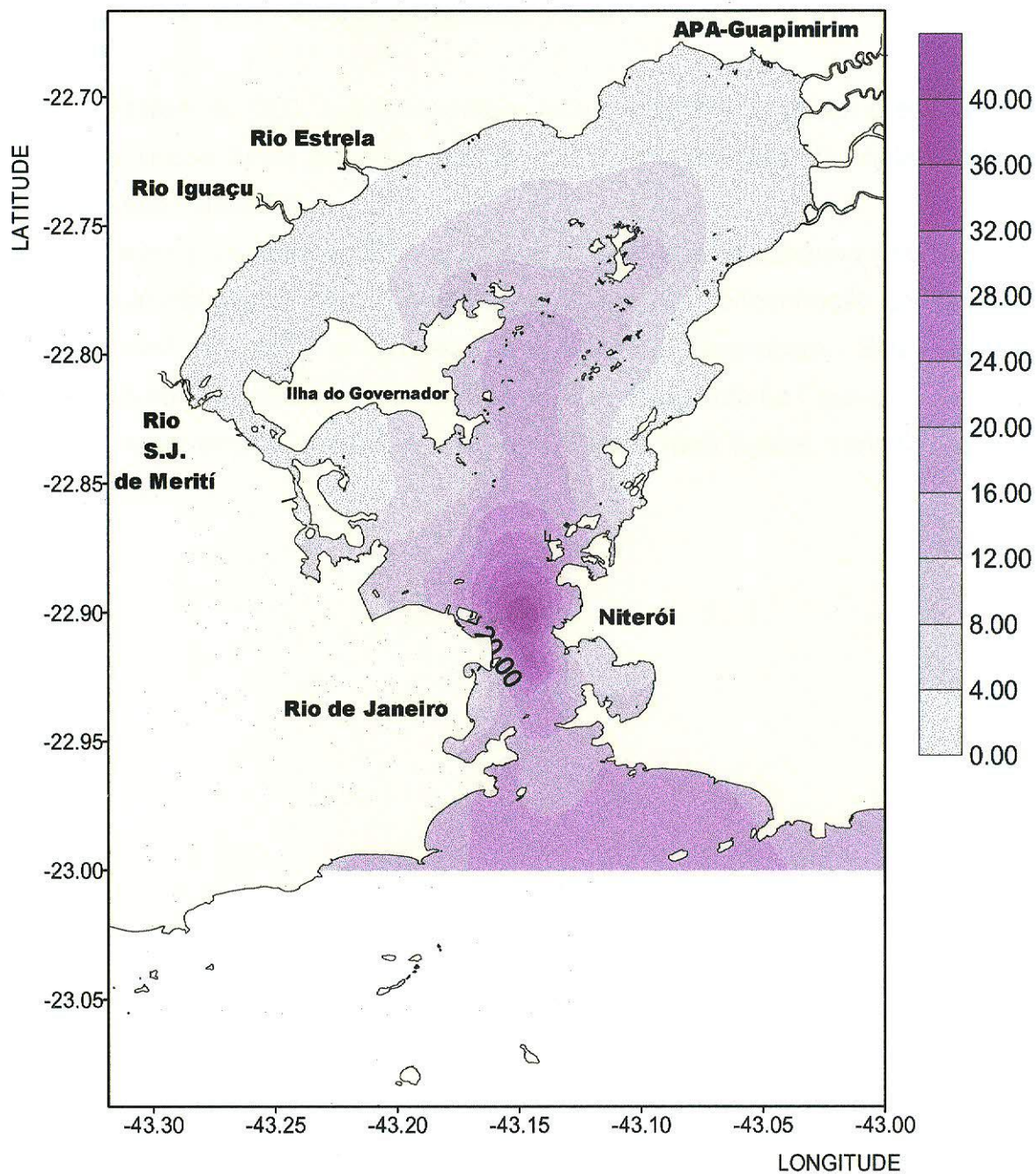


Figura 6: Mapa de contorno referente a profundidade. A escala apresenta-se em metros.

7.2. COT (Carbono Orgânico Total)

A análise de COT nos apresenta o total de matéria orgânica presente no sedimento, dessa forma pode-se determinar as concentrações da contaminação em toda a sua extensão.

As zona portuárias do Rio de Janeiro, a Enseada de Jurujuba (Niterói) e a zona setentrional são as áreas que apresentam a maior concentração do carbono orgânico total em toda a extensão da Baía de Guanabara. Estes zonas apresentam valores acima de 3.6. Como pode ser observado na Figura 7.

Em todo resto da Baía os valores de COT são mais baixos, variando de 0 a 3%.

COT

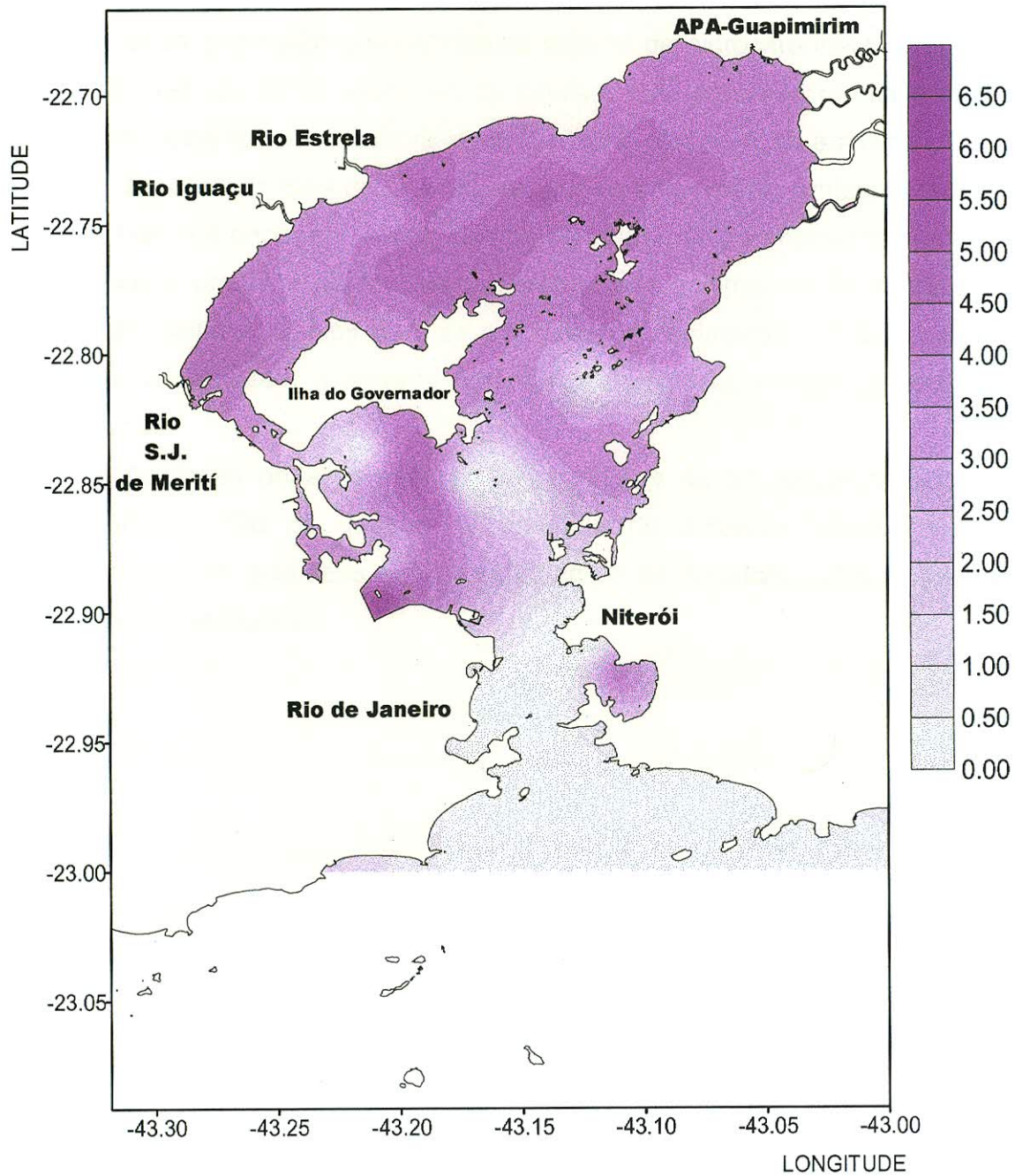


Figura 7: Mapa de contorno referente ao Carbono Orgânico Total (COT). A escala apresenta-se em percentagem.

7.3. Pirólise Rock-Eval (S1)

O S1 é um pico que representa valores de hidrocarbonetos produzidos no primeiro estágio de aquecimento da pirólise. Este resultado retrata a quantidade de compostos tipo hidrocarbonetos já formados presentes na amostra.

No caso da Baía de Guanabara, por se tratar de um ambiente recente, não seria possível encontrar esses compostos como sendo originários da conversão da matéria orgânica particulada depositada nos sedimentos de fundo. Logo, os elevados valores obtidos para as amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara refletem o elevado grau de contaminação desses compostos neste ambiente.

As áreas onde apresentam altos valores de S1, encontram-se na zona portuária do Rio de Janeiro, a Enseada de Jurujuba (Niterói) e na zona setentrional, no qual seus valores estão acima de 3mgHc/g. rocha. Como pode ser observado na Figura 8.

S1

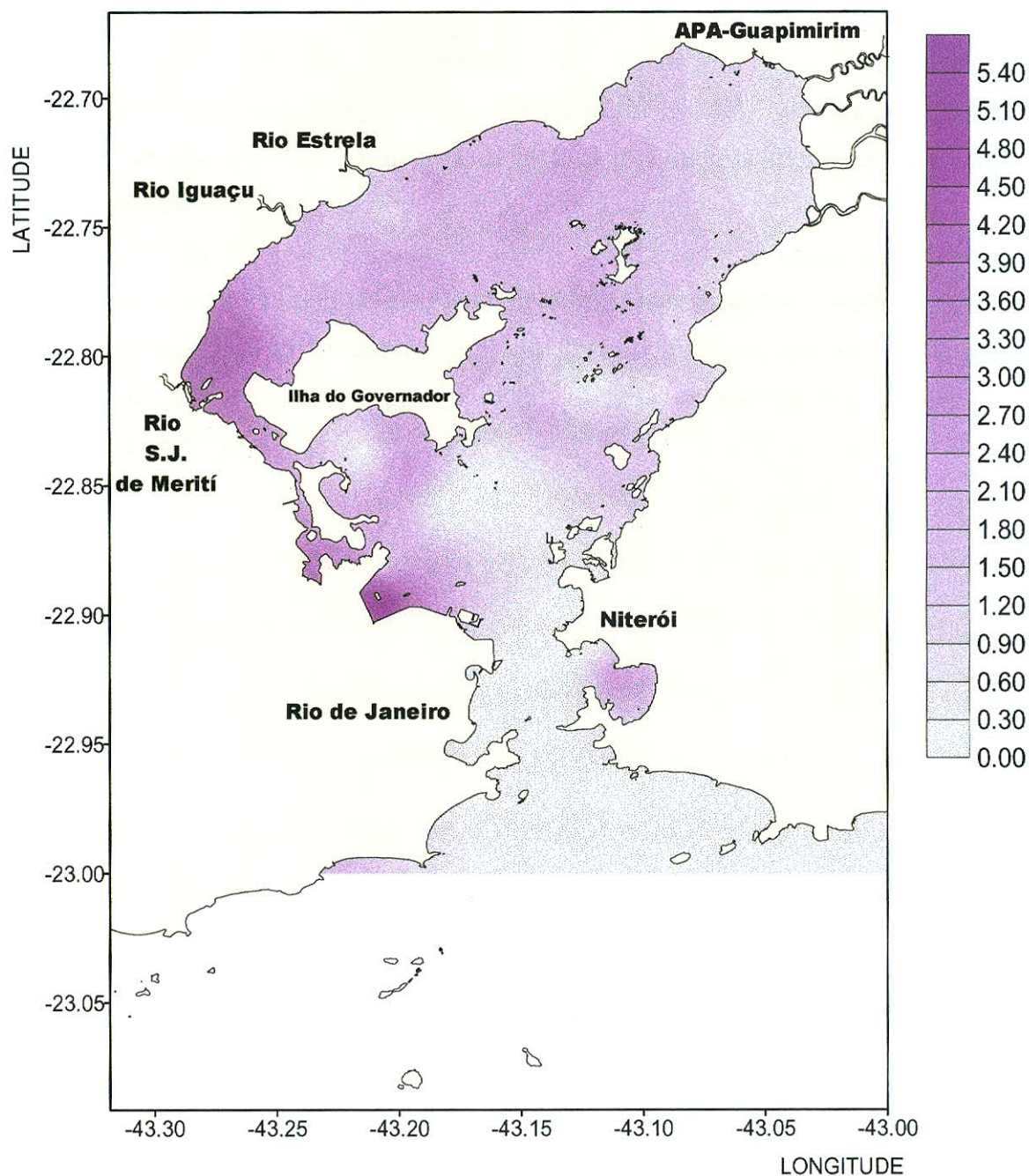


Figura 8: Mapa de contorno referente aos dados das amostras submetidas a análises de Pirólise Rock-Eval (S1). A escala do mapa apresenta-se em mgHg/g.rocha.

7.4. Pirólise Rock-Eval (S2)

Os valores de S2 representam os compostos de hidrocarbonetos produzidos no segundo estágio de aquecimento da pirólise, referindo-se aqueles componentes gerados no craqueamento térmico da matéria orgânica particulada presente nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara.

Os valores mais elevados de S2 estão localizados nas zonas portuárias do Rio de Janeiro e na Enseada de Jurujuba (Niterói), apresentando valores acima de 6 mgHc/g.rocha. Na zona setentrional da Baía e na zona central (canal), os valores não chegam a 6 mgHc/g.rocha. Essas concentrações podem ser observadas na Figura 9.

S2

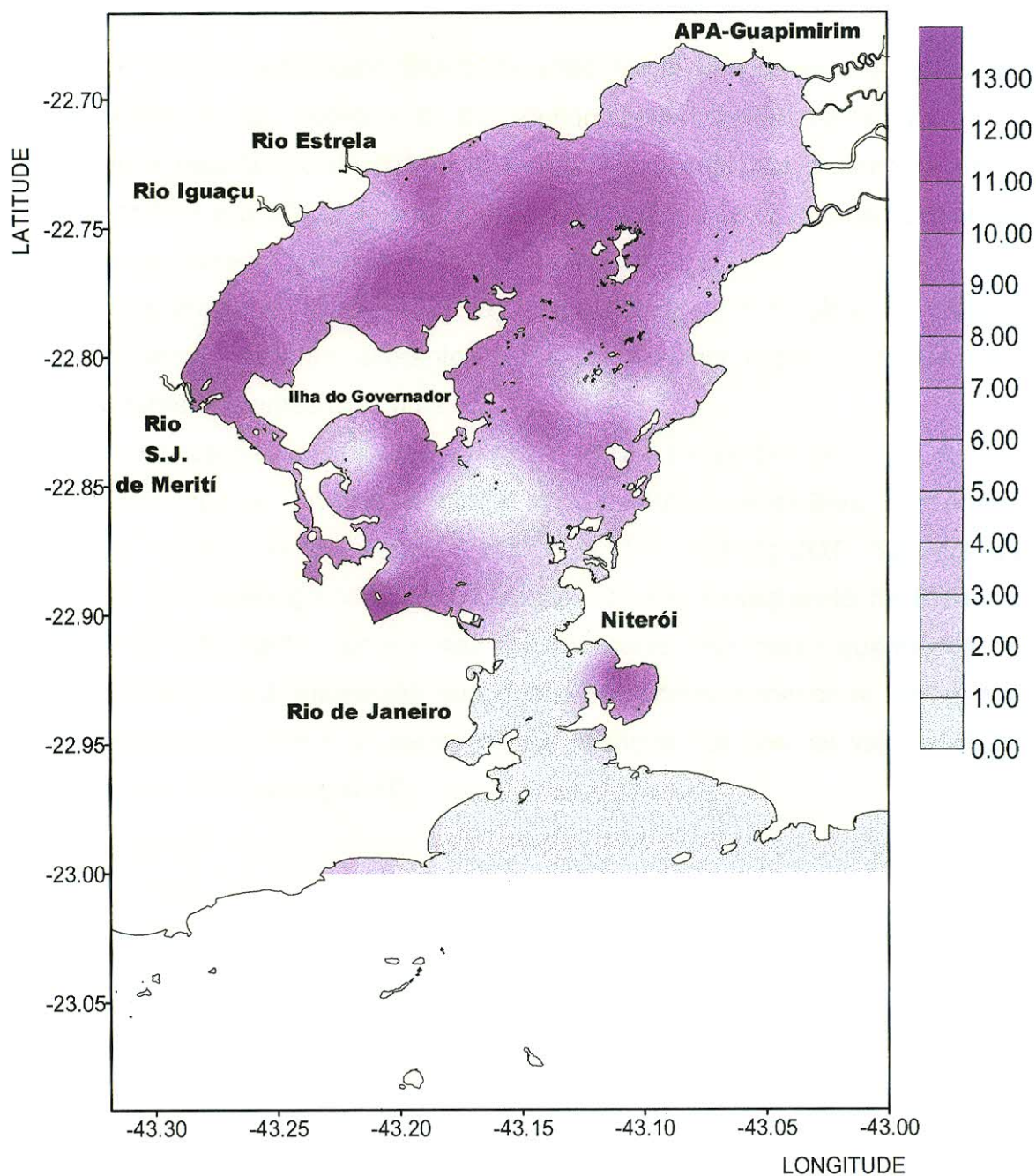


Figura 9: Mapa de contorno referente aos dados das amostras submetidas a análises de Pirólise Rock-Eval (S2). A escala do mapa apresenta-se em mgHc/g.rocha.

7.5. Índice de Hidrogênio - $IH = (S2/COT) \times 100$

O IH obtido pela razão $(S2/COT) \times 100$ mede o teor de hidrogênio da matéria orgânica, isto porque o S2, obtido pela Pirólise Rock-Eval, está relacionado a quantidade de hidrocarbonetos produzidos pela matéria orgânica durante a análise e o COT é referente a matéria orgânica total, que neste caso se refere tanto ao material particulado como o molecular.

O IH representa, de certa forma, a quantidade de hidrogênio de matéria orgânica original, portanto diferentes tipos de material orgânico apresentam também valores diferentes para o IH.

Como pode ser observado na Figura 10, as zonas portuárias do Rio de Janeiro, a Enseada de Jurujuba (Niterói) e a zona setentrional da Baía apresentam os maiores valores de IH, estando acima de 172 mgHc/g.COT. Na Apa de Guapimirim por conter grandes concentrações de rios desaguando na Baía, os valores de IH são baixos, pois nessa região ocorre uma maior quantidade de material lenhoso, isto é, uma maior quantidade de carbono e menor de hidrogênio. Nessas regiões com maior concentração de deságüe dos rios, os valores de IH variam de 22 a 142 mgHc/g.COT.

IH

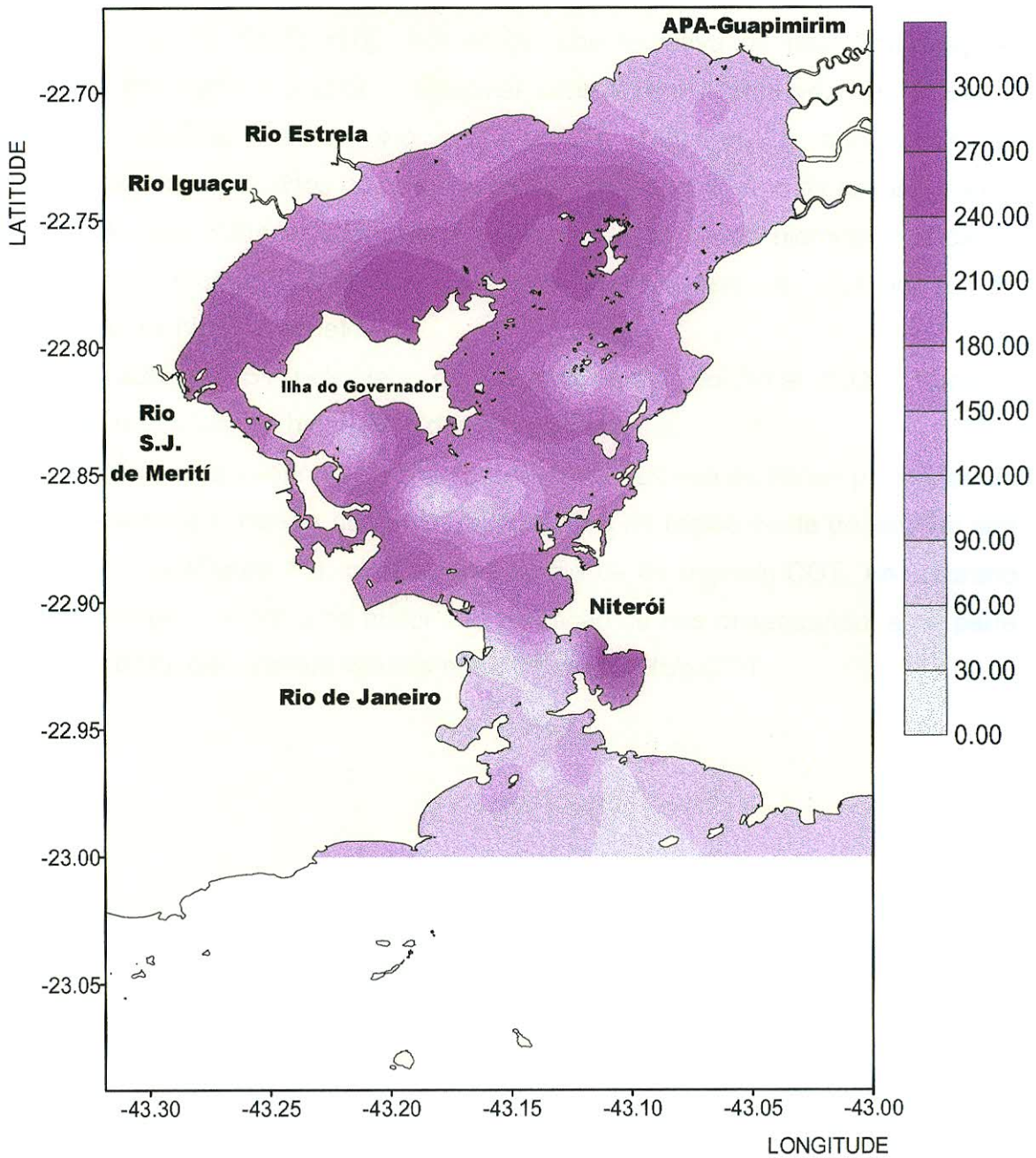


Figura 10: Mapa de contorno referente ao Índice de Hidrogênio. A escala apresenta-se em mgHc/g.COT.

7.6. S1/COT

A razão (S1/COT) x100 representa uma tentativa de obter informações adicionais do material orgânico molecular contaminante, uma vez que o S1 da Pirólise Rock-Eval medido em mgHc/g.COT, refere-se a quantidade de hidrocarbonetos produzidos no primeiro estágio de aquecimento da pirólise, sendo relacionado aos componentes que já estão sob a forma de hidrocarbonetos da material no material analisado; portanto representam a quantidade de contaminantes hidrocarbonetos.

A razão de S1 pelo teor de Carbono Orgânico Total (COT) fornece, relativamente, o teor de hidrogênio dos hidrocarbonetos.

As regiões que apresentam os maiores valores são as zonas portuárias do Rio de Janeiro, a Enseada de Jurujuba (Niterói) e na região oeste do lado da Ilha do Governador (Figura 11), com valores acima de 65 mgHc/g.COT. Ao contrário das regiões que contém uma maior concentração de rios desaguando, e na parte central da Baía, que contém valores entre 0 a 65 mgHc/g.COT.

(S1/COT) x 100

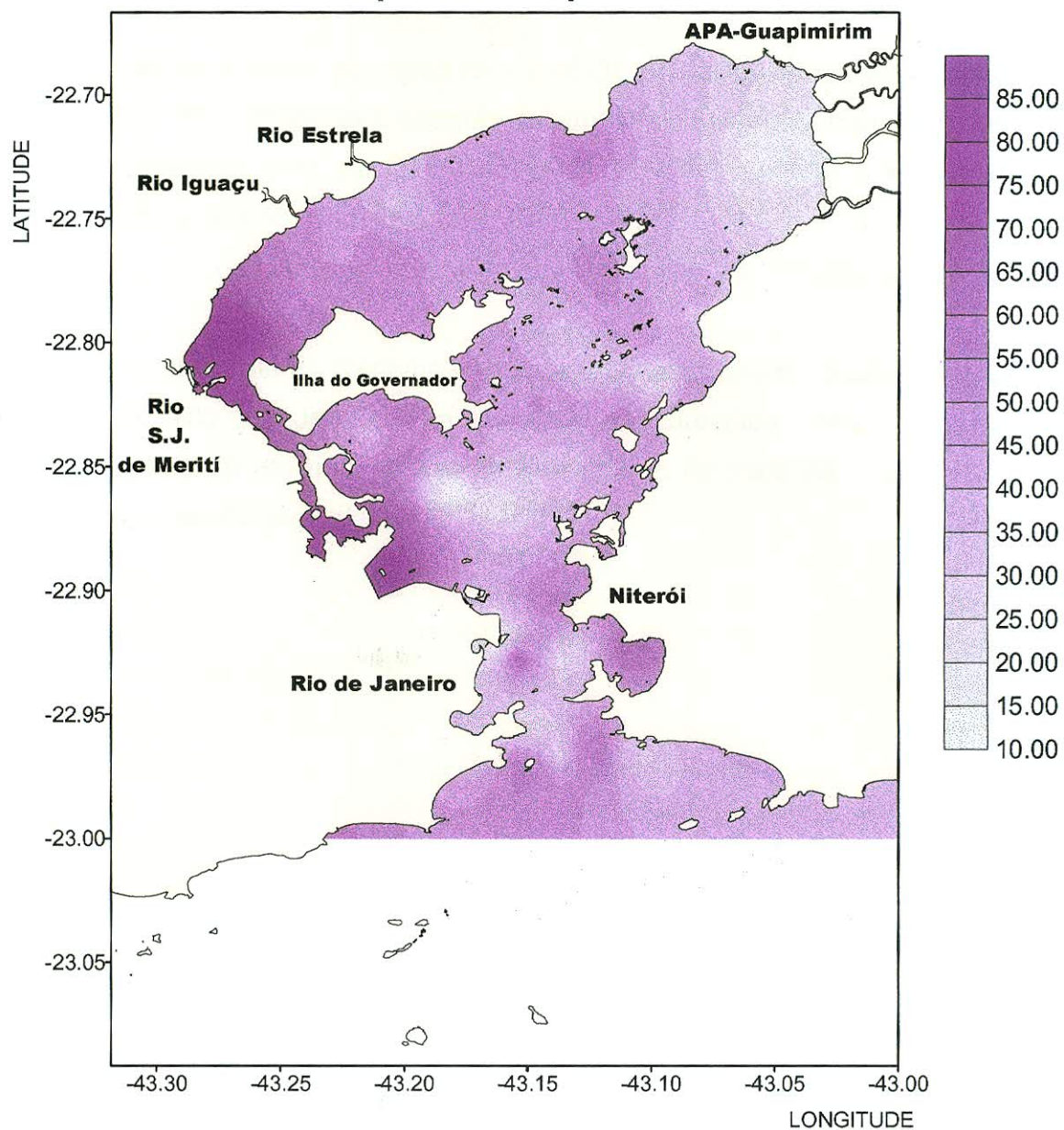


Figura 11: Mapa de contorno referente ao $(S1/COT) \times 100$. A escala apresenta-se em mgHc/g.COT.

7.7. $S1+S2/COT \times 100$

Os valores obtidos da razão $(S1+S2/COT) \times 100$ fornece, relativamente, o conteúdo total de hidrogênio presente nas amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, uma vez que a soma de S1 e S2 representa a quantidade total de hidrocarboneto produzido pela Pirólise Rock-Eval e o COT representa a quantidade total de carbono presente nas amostras de sedimentos de fundo analisadas.

Os maiores valores presentes na Baía de Guanabara se localizam na Zona portuária do Rio de Janeiro, na Enseada de Jurujuba (Niterói), na zona setentrional e parte da área central da Baía, como ilustrado na Figura 12, com valores acima de 200 mgHc/g.COT.

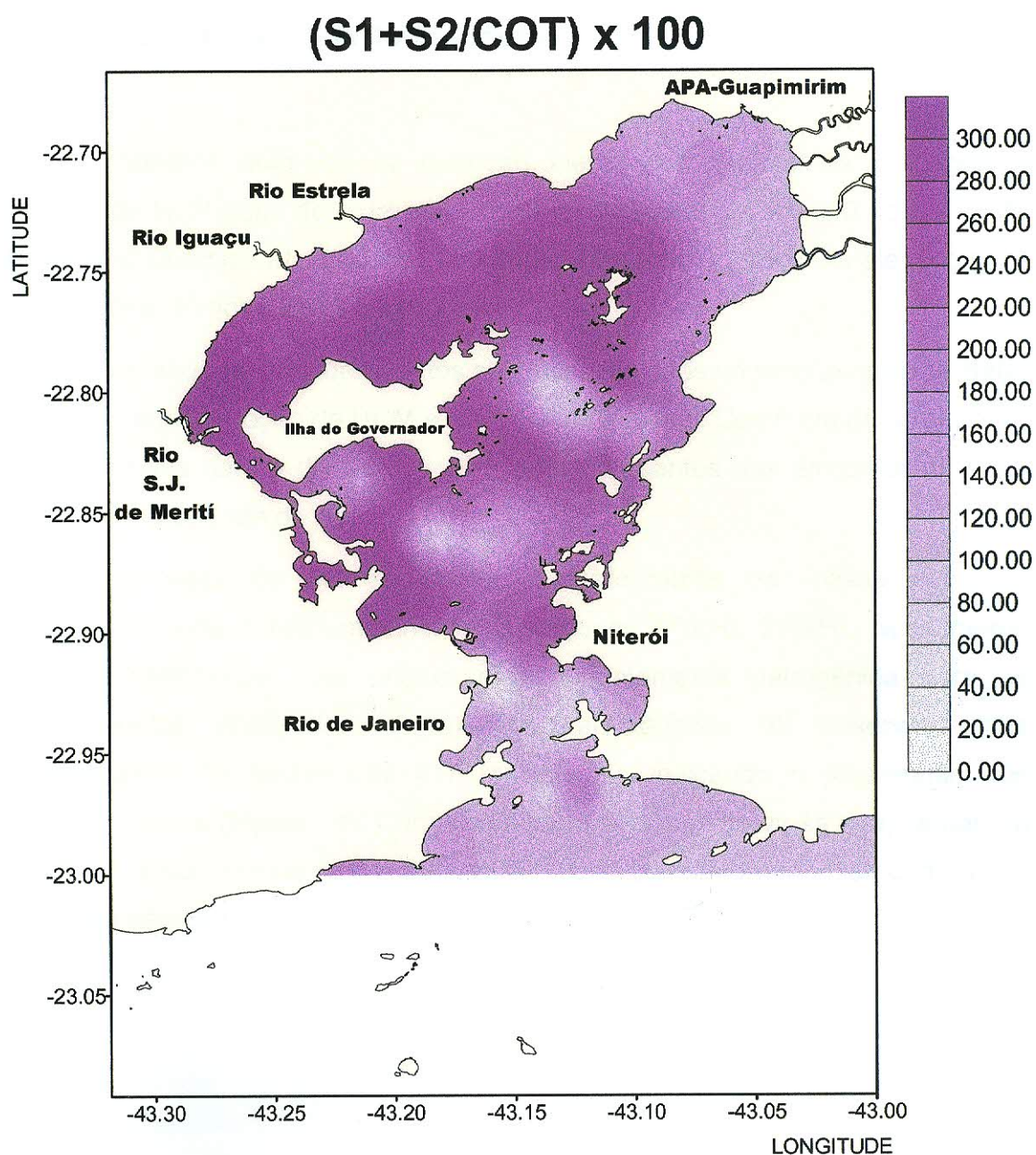


Figura 12: Mapa de contorno referente ao $(S1+S2/COT) \times 100$. A escala apresenta-se em mgHc/g.COT.

7.8 Caracterização da Contaminação

As análises químicas de hidrocarbonetos nos sedimentos indicaram a presença de HTP (total de hidrocarbonetos do petróleo) de até 900 ppm e UCM (*Unresolved Complex Mixture*) de 2000 ppm, sugerindo também um elevado grau de contaminação dos sedimentos (Figura 13).

O conteúdo de hidrocarbonetos são mais elevados na porção norte da Baía, enquanto a concentração de UCM é mais elevada ao sul. Como era de se esperar, os valores mais baixos de UCM e HTP estão presentes nas amostras de areia localizadas na entrada da Baía.

As análises de biomarcadores, cromatogramas de massa m/z 191 (terpanos), indicou a predominância dos hopanos $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, os isômeros maduros, confirmando uma origem predominantemente petrogênica para os hidrocarbonetos analisados. A mesma característica foi observada nos cromatogramas de massa m/z 217 (esteranos), indicando o predomínio dos isômeros maduros (Figura 14). Com esses resultados comprova-se que, se não na totalidade, pelo menos a maior parte dos componentes hidrocarbonetos analisados são contaminantes.

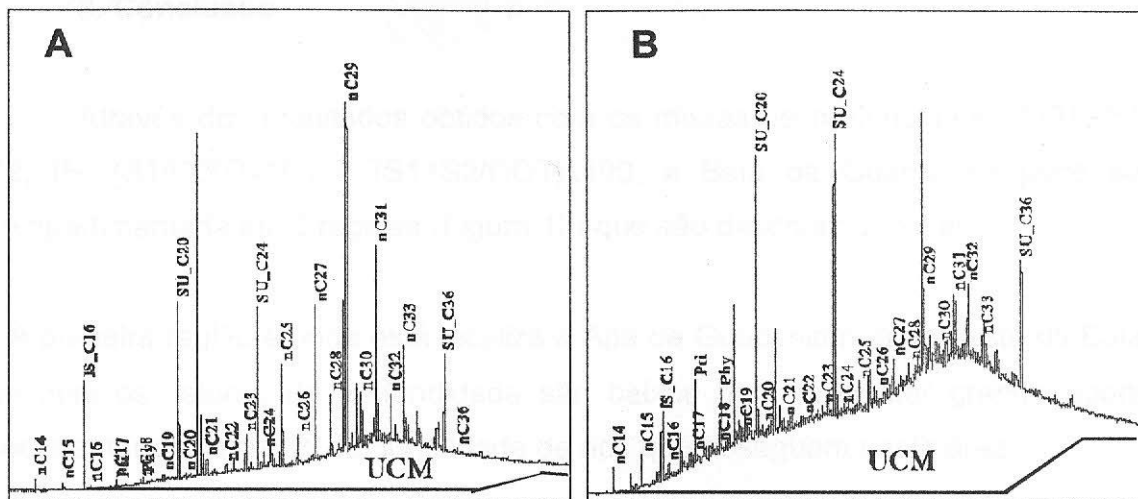


Figura 13: Cromatogramas gasosos de amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara: **A** – porção norte da Baía de Guanabara; **B** - porção sul da Baía de Guanabara.

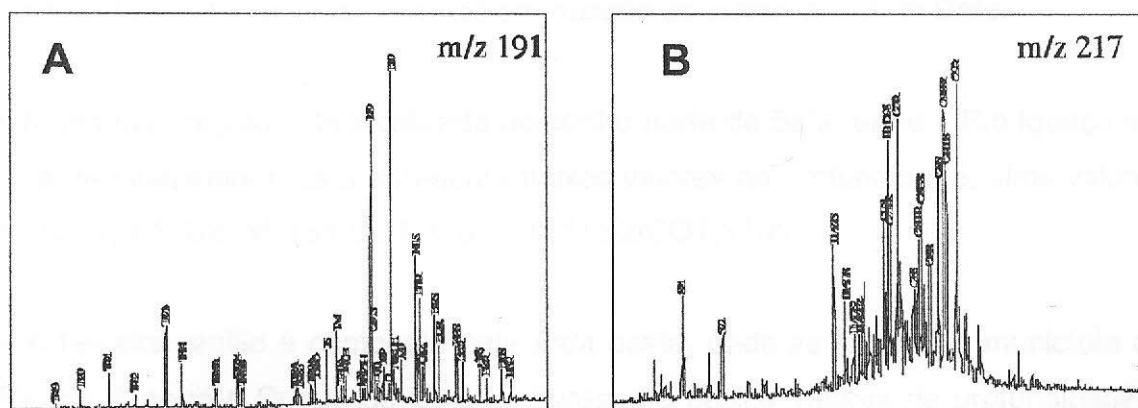


Figura 14: Cromatograma de massa de amostras de sedimento de fundo da Baía de Guanabara. **A** – m/z 191(terpanos); **B** – m/z 217 (esteranos).

8. Conclusão

Através dos resultados obtidos com os mapas de profundidade, COT, S1, S2, IH, $(S1/COT) \times 100$ e $(S1+S2/COT) \times 100$, a Baía de Guanabara pôde ser compartimentada em 5 regiões (Figura 13) que são descritas a seguir:

- A primeira região é onde está localizada a Apa de Guapimirim, a nordeste da Baía, no qual os valores de profundidade são baixos por apresentar grande aporte sedimentar proveniente da quantidade de rios que deságuam nesta área.

Os valores de COT são elevados, apresentando um alto percentual de carbono, porém os valores de S1 e S2 são os mais baixos o que denota que essa área não é muito contaminada por hidrocarbonetos.

O IH, $(S1/COT) \times 100$, apresentam baixos valores, já o $(S1+S2/COT) \times 100$, apresentam valores mais elevados em relação às outras áreas da Baía.

- A segunda região está localizada no centro norte da Baía, entre o Rio Iguaçu e a Apa de Guapimirim. Esta apresenta baixos valores de profundidade, altos valores de COT, S1, S2, IH, $(S1/COT) \times 100$ e $(S1+S2/COT) \times 100$.

- A terceira região é composta pela área oeste, onde se localiza o município do Rio de Janeiro e Duque de Caxias. Apresenta baixos valores de profundidade e altos valores de COT, S1, S2, IH, $(S1/COT) \times 100$ e $(S1+S2/COT) \times 100$, por estar localizada em uma região bastante estagnada.

- A quarta região está representada na área central (canal), essa área apresenta valores de profundidade mais elevados, menores valores de COT, S1, S2, IH, $(S1/COT) \times 100$ e $(S1+S2/COT) \times 100$ por ser a entrada da Baía, contendo assim uma maior renovação da água do mar.

- A quinta e última região é representada pela Enseada de Jurujuba (Niterói). Esta região é caracterizada por baixos valores de profundidade e altos valores de COT, S1, S2, IH, $(S1/COT) \times 100$ e $(S1+S2/COT) \times 100$, por estar localizada em uma região bastante estagnada.

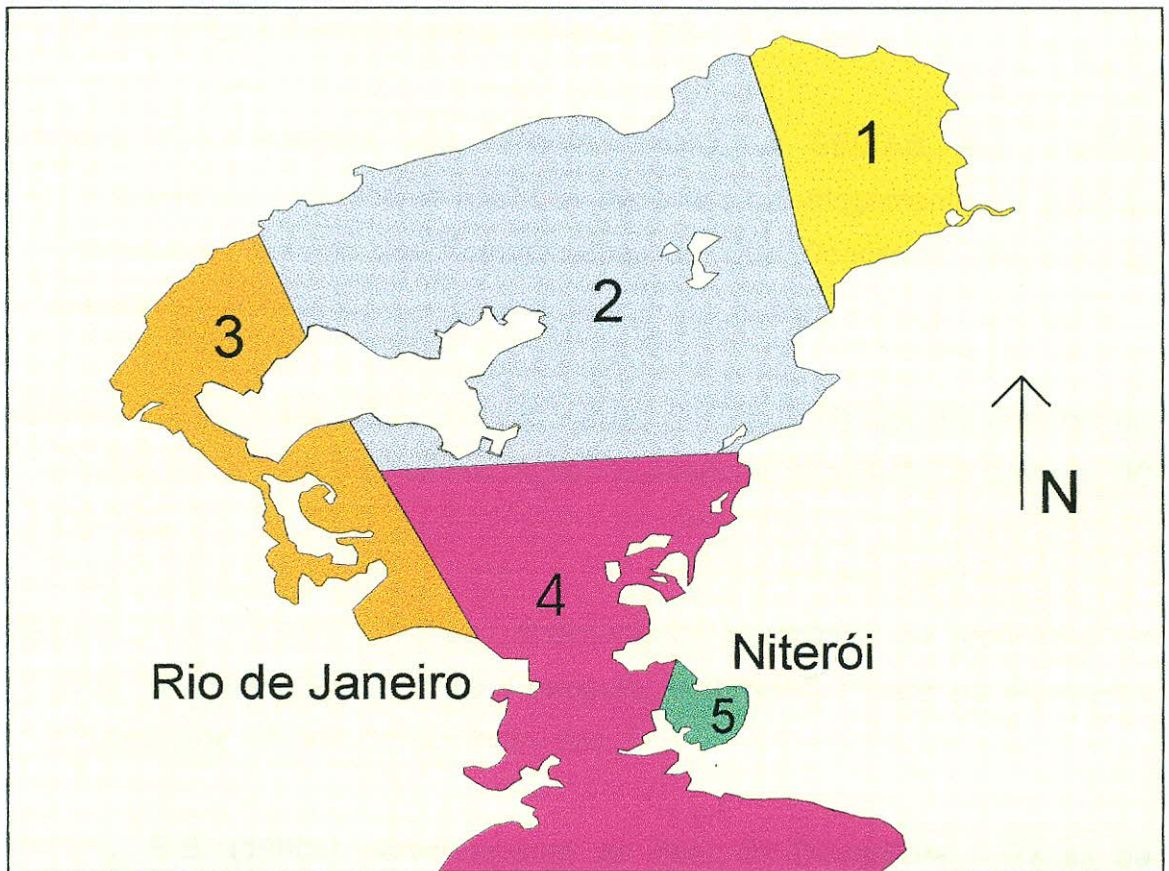


Figura 13: Mapa da Baía de Guanabara compartimentado em regiões apresentando maiores e menores proporções de contaminação.

9. Referências Bibliográficas

AAPG. International Conference & Exhibition, (1998).

AMADOR, E.S. E PONZI, V.R.A. (1974a). *Estratigrafia e Sedimentação dos Depósitos Flúvio-Marinheiros da Orla da Baía de Guanabara*. Anais da Academia Brasileira de Ciência. 46 (3/4): 693

AMADOR, E.S., PAIXÃO, R.A., PAIVA, V.D.O., & SEIXAS, N.J., (1976). Considerando preliminares sobre os depósitos pré-afogamento da Baía de Guanabara. Resumo das Comunicações do XXIX Congresso Brasileiro de Geologia., 139 - 140.

AMADOR, E.S., PAIXÃO, R.A., PAIVA, V.D.O., (1978). *O Pleistoceno Superior da Região da Baía de Guanabara*. Anais da Academia Brasileira de Ciência., 50 (1): 125.

AMADOR, E.S. (1980a). *Unidades sedimentares cenozóicas do recôncavo da Baía de Guanabara* (Folhas Petrópolis e Itaboraí). Anais da Academia Brasileira de Ciência. 52 (4): 743 – 761.

AMADOR, E.S. (1980b). *Assoreamento da Baía de Guanabara – Taxas de Sedimentação*. Anais da Academia Brasileira de Ciência. 52 (4): 723 – 742.

AMADOR, E.S. (1997). *Baía de Guanabara e Ecossistemas Periféricos Homem e Natureza*. Pg XXV – XXVII e pg 21 – 59.

AQUINO NETO, F.R., TREDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J. & ALBRECHT, P. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclis terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1979*, (Edited by Bjoroy, M. et al.), 659-667, Wiley, Chichester.

- ASSIS, F. (2000). *New Organic Matter Isolation Procedure and Equipment*, 7th Latin-American Congress on Organic Geochemistry, p. 355.
- BIGARELLA, J.J., (1971). *Variações climáticas no quaternário superior e sua datação radiométrica pelo método do carbono 14*. Paleoclimas, 1 Inst. de Geografia, Universidade de São Paulo, 22p.
- BOSTICK, N.H. (1971). *Thermal alteration of clastic organic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks*. Geoscience and Man, 3, 83 – 92.
- BRASIER, M.D. (1980). *Microfossils*. Unwin Hyman Ltd (ED), London. 193 p.
- BRASSEI, S.C., EGLINTON, G., MAXWELL, J.R. & PHILIP, R.P. (1978). Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Aquatic pollutants: transformation and biological effects, (eds. Hutzinger O. Van Lelyveld I. H. & Zoeteman B. C. J.). Pergamon Press, Oxford, 1978. Pp. 69-86.
- BRASSEI, S.C., EGLINTON, G. & MAXWELL, J.R. (1983). The geochemistry of terpenoids and steroids. Biochem. Soc. Transactions, 11, 575-586.
- BROOKS, J. D., GOULD, K. & SMITH, J. W. (1969). Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. Nature. London, 222, 257-259.
- CIDE, Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro, (1998).
- DIDYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., BRASSELL, S.C. (1978) "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation". Nature, v.272, pp.231-238.

- DOWNIE, C.E. SARJEANT, W.A.S., (1966). *The morphology, terminology and classification of fossil dinoflagellate*, in *Studies on Mesozoic and cainozoic Dinoflagellate Cysts* (eds R.J. Davey, C. Downie, W.A.S. Sarjeant and G.L. Williams), Bulletin of the British Museum (Natural History) Geology, Supplemente, 3, 10 – 7.
- EPISTALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B.; MENNIG, J.J. & LEPLAT, P. (1977). *Source rock characterization method for petroleum exploration*. Proceedings of the 9th Annual Offshore Technology Conference, Houston 1977, p. 439 – 44. (Paper OTC 2935).
- EPISTALIÉ, J.; DEROO, G., MARQUIS, F., (1985). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications – première/deuxième partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. 40, n° 5-6.
- FARIA, A.C. de & TORRES, S. (2000). *Baía de Guanabara tem área sem vida*. Folha de São Paulo, São Paulo. 19 de nov. 2000. Cotidiano, p.C7.
- 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. -
- GIL, G.; SIRKIS, A. & FERREIRA, J. (2000). Nunca mais. Revista ECO•21. Rio de Janeiro. Ano X, N°44, p. 7 – 8. Jan – Fev 2000.
- GRACIANO, J.M.f. (1994), Dissertação de Mestrado: *Estudo Petrográfico e Organo-Geoquímico de Amostras de Folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências.

HIDROSERVICE-GEIPOT, (1974). *Hidroservice Engenharia de Projetos e Grupo de Estudos para a Integração Política de Transporte (GEIPOT)*. Prestação de Serviços de Consultoria para Elaboração de Plano Diretor para Aproveitamento de Área do contorno do Fundo da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro. Relatório Final.

HILLS, I. R., SMITH, G.W. & WHITEHEAD, E. V. (1970). Hydrocarbons from fossils fuels and their relationship with living organisms. *Journal Inst. Petr.*, 57, 127-137.

HUANG, W. Y. & MEINSCHEN, W.G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739.

IEMMA, M.B. (2001). Monografia de Graduação em Geologia: *Estudos dos Componentes Orgânicos Particulados nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: uma Contribuição à Caracterização da Degradação Ambiental*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências.

JARVIE, D. M. (1991). Total Organic Carbon (TOC) analysis, In: MERRIL, R. K. (ed) *Source and Migration Processes and Evaluation techniques*, Treatise of Petroleum Geology, American Association of Petroleum geologists, Tulsa, p. 113 – 118.

MACKENZIE, A. S., BRASSEL, S. C., EGLINTON, G. & MAXWELL, J. R. (1982). Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, 217, 491-504.

MACKENZIE, A. S. (1984). "Application of biological markers in petroleum geochemistry". In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, v.1, Academic Press, London, pp. 115-124.

- MEIS, M.R.M. E AMADOR, E.S. (1972). *Formação Macacu: Considerações a respeito do Neo-Cenozóico da Baía de Guanabara*. Anais da Academia Brasileira de Ciência. 44 (3/4):602.
- MEIS, M.R.M. E AMADOR, E.S. (1977). *Contribuição ao Estudo do Neo-Cenozóico da Baixada da Guanabara: Formação Macacu*. Revista Brasileira de Geociências 7 (2): 150 – 174.
- MELLO, M. R., GAGLIAONE, P. C., BRASSEL, S. C. & MAXWEL, J. R. (1988). Geochemical and biological marker assessment of depositional environmental using Brazilian offshore oils. Marine and Petroleum Geology, (in press).
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K. (1983). Indentific of an extend series of tricyclic terpanes in petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 1531-1534.
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K. & GALLEGOS, E. J. (1985). Relationship between petroleum compositional and depositional environment of petroleum source rocks. Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 69, 1255-1268.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. (1979). The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products, Pure and Applied Chem., 51, 709-721.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. (1984). The microbial origin of fossil fuel. Scientific American, v.251, pp.709-729.
- PENHA, H.M.; FERRARI, A.L.; RIBEIRO, A.; AMADOR, E.S.; PACIULO, F.V.P.; JUNHO, M.C.B. e BRENNER, T.L. (1980). Geologia da Folha Petrópolis. Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia. Vol. 5: 2965 – 2974.

- PETERS, K. E. & J. M. MOLDOWAN (1992). The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments: Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 363 p.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, J. M. (1993). "The Biomarker Guide". New York. Englewood Cliffs & Prentice Hall.
- PHILP, R. P. (1982). Application of Computerized Gas Chromatography/mass Spectrometry to Fossil Fuel Research. Spectra. A Finningan MAT Publication, 8 (2-3): 6-31.
- PHILP, R. P. (1985). Biological Markers in Fossil Fuel Production. Mass Spectrometry Reviews, 4: 1-54.
- PHILP, R. P., & GILBERT, T. D. (1986). Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (Editado por Leythaeuser D. E Rullkötter J), pp. 73-84, Pergamon Journals, Oxford).
- RADAMBRASIL. (1983). Levantamento de Recursos Naturais – Folhas SF 23/24, Rio de Janeiro / Vitória. Rio de Janeiro, RADAMBRASIL, v.32. 775p.
- RANGEL, Mário Duncan, 2003. *Geoquímica de Reservatório Aplicada aos Campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia – Bacia do Espírito SANTOS*. 178p, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- RIOS, J. P., 2003. *A Macroregião Ambiental da Baía de Guanabara*. Editoria: Paula Sarcinella

- RODIGUES, R., TRINDADE, L.A.F., CARDOSO, J. N. & AQUINO NETO, F. R. (1988). Biomarker stratigraphy of the lower Cretaceous of Espírito Santo Basin, Brazil. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987* (Editado por Mattavelli, L. e Novelli, L.).
- RODRIGUEZ, I. A. (2000). Caracterização geoquímica de rochas, óleos e gases e modelagem numérica dos processos de geração, expulsão e migração na sub-bacia de Maturín, Venezuela. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROSIER, G.F. (1957), *A geologia da Serra do Mar, entre os picos de Maria comprida e Desengano*. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, Rio de Janeiro (166): 1 – 58.
- ROSIER, G.F. (1965), *Pesquisas geológicas na parte oriental do Estado do Rio de Janeiro e na parte vizinha do Estado de Minas Gerais*. (222): 1 – 41.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1978). Application of steranes terpanes and mono-aromatics to the maturation, migration and source of crude oil. *Geochim. Acta*, 42, 77-95.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1981). Paleoreconstruction by Biological Markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 783-794.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1986). Use a biological markers in petroleum exploration. In: *Biological Markers in Sedimentary Record*. (Edited by R. B. Johns). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 261-290, Elsevier.
- VIEIRA, M., (2000). Revista Época, *Petróleo na Baía de Guanabara: Desastre Ecológico Acorda o País*. N°89 pg 36 – 41.

VOLKMAN, J. K. (1986). A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter, *Organic Geochemistry*, v.9, p. 83-99.