

BIOMARCADORES DE PETRÓLEO NO ESTUDO AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DE UM CORPO LACUSTRE

OIL BIOMARKERS IN ENVIRONMENTAL STUDY OF A LACUSTRINE BOTTOM

FRANKLIN SILVA MENDES

Professor Doutor da Universidade Potiguar. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Petróleo e Gás (PPgEPG) / Mestrado Profissional em Engenharia de Petróleo e Gás (MPEPG) / CST em Petróleo e Gás.

E-mail: franklinmendes@unp.br

RESUMO

A utilização da Lagoa de Baixo como local de descarte de efluentes resultou na acumulação de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo e originou uma distribuição geográfica em que a porção sul foi a mais enriquecida se comparada às demais áreas da lagoa. Os dados dos alcanos cíclicos apresentaram similaridades geoquímicas às dos óleos da Bacia Potiguar e à possível contribuição de matéria orgânica recente. Com relação às razões de diagnóstico, as mesmas mostraram que as porções oeste e sul da lagoa apresentam maiores quantidades de hidrocarbonetos preservados, se comparados aos das porções norte e leste deste corpo hídrico, mostrando a evolução da degradação destes compostos conforme a sua interação e dispersão na coluna d'água e no assoalho sedimentar do referido corpo lântico.

Palavras-chave: Lagoa. Sedimentos. Biomarcadores de petróleo. Evolução ambiental.

ABSTRACT

The use of Lagoa de Baixo as effluent disposal site resulted in the accumulation of petroleum hydrocarbons in bottom sediments and their geographical distribution originated in the southern portion was richer compared to other areas of the lagoon. Data from cyclic alkanes presented geochemical similarities to the Potiguar Basin oils and the possible contribution of organic matter recently. With respect to diagnostic reasons, they showed that the western and southern portions of the lagoon have higher amounts of hydrocarbons preserved, compared to northern and eastern portions of this water body, showing the evolution of degradation of these compounds as their interaction and dispersion in water column and sediment on the floor of said body lentic.

Keywords: Lagoon. Sediment. petroleum biomarkers. Environmental evolution.

1 INTRODUÇÃO

Os empreendimentos relacionados à indústria petrolífera que desenvolvem ações como o processamento, distribuição e até o próprio consumo de petróleo e derivados, tem desenvolvido políticas e ações para impedir acidentes e possíveis impactos ambientais ocasionados por suas atividades. Mesmo assim, os riscos de poluição e deterioração da saúde ambiental ainda existem, devido a questões de transporte (rompimento de dutos, acidentes marítimos, etc.), e à produção e o tratamento industrial quando nas proximidades de cidades.

A Refinaria Clara Camarão (antiga Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF) está localizada no município de Guamaré no Estado do Rio Grande do Norte (Figura 01). A UTPF entrou em funcionamento no ano de 1982, operada pela PETROBRAS e reúne a grande parte do petróleo e gás natural produzi-

do em terra e em mar na Bacia Potiguar (RN e CE), sendo ali feito o seu processamento primário e a produção de derivados, antes da distribuição para outros locais. Por dezesseis anos (1986 a 2002), as águas de formação associadas ao petróleo, após tratamento adequado, foram descartadas na Lagoa de Baixo, situada na parte leste da UTPF. Porém, apesar dos efluentes terem sido descartados de acordo com a legislação vigente, após passarem pela respectiva estação de tratamento de efluentes (ETE), a referida lagoa acumulou quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo. Devido ao contexto supracitado, a Lagoa de Baixo vem passando por um programa de recuperação ambiental, conduzido pela PETROBRAS em parceria com universidades da região e com empresas especializadas no assunto que incluiu a suspensão dos descartes no referido sistema lacustre e trabalhos de pesquisa tais como os de Melo et al (2003); Mendes e Melo (2005) e Mendes, (2006, 2010).

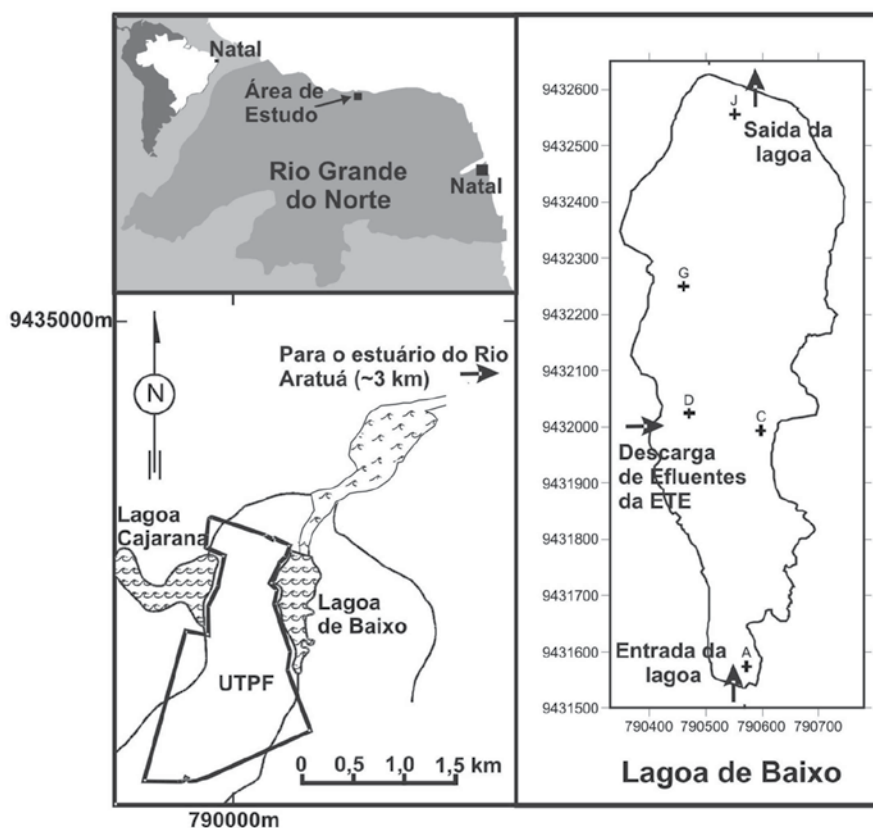


Figura 01. Localização da área de estudo no Estado do Rio Grande do Norte, da UTPF (Atual refinaria Clara Camarão), do canal de escoamento para o estuário do Rio Aratuá e das estações de amostragem na Lagoa de Baixo (A, C, D, G e J).

Este estudo teve por objetivo avaliar a evolução dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos de fundo do referido corpo lântico. Por conseguinte, foram sumarizados aspectos ligados à distribuição dos biomarcadores de petróleo (Terpanos, Esteranos e Poliprenóides Tetracíclicos) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo.

Os biomarcadores são compostos orgânicos detectados na geosfera, que possuem estrutura molecular relacionada aos compostos presentes nos organismos que lhes deram origem. São caracterizados pela ocorrência restrita, origem específica, estabilidade molecular e concentrações adequadas para detecção analítica. Portanto, os alcanos cíclicos utilizados neste estudo são moléculas que comumente fazem parte da constituição do óleo cru e são historicamente utilizados por geoquímicos do petróleo para se obter informações, entre as quais, a identificação da origem e dos processos de degradação da matéria orgânica, bem como do petróleo e seus derivados.

O descarte de efluentes na Lagoa de Baixo trouxe consigo a assinatura dos diferentes óleos da Bacia Potiguar (gerados pelas Formações Alagamar e Pendência). Desta forma, os biomarcadores medidos nos sedimentos de fundo do presente estudo refletiram essa assinatura multigenética, a qual é eventualmente afetada pelos processos de dispersão e degradação na coluna de água e nos sedimentos de fundo.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste estudo foram os seguintes: i) diagnosticar a concentração, a natureza e a distribuição dos biomarcadores presentes nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo, (ii) avaliar a capacidade de degradação espontânea desses hidrocarbonetos no ambiente lântico em foco. Assim, foi construído um banco de dados que servirá de subsídio para o acompanhamento da capacidade de degradação espontânea dos hidrocarbonetos e para a avaliação da capacidade de autodepuração do sistema lagunar em foco, de forma a avaliar as medidas de mitigação que deverão ser adotadas para o referido sistema hídrico.

3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁREA

A região é geologicamente constituída pelo Grupo Barreiras e a Formação Jandaíra (Mont'Alverne et al. 1998). A hidrogeologia é caracterizada pelo Aquífero Barreiras (IDEMA, 2004) e o clima da região é semiárido. O corpo hídrico estudado é aportado naturalmente por riachos intermitentes (porção sul da lagoa) e antropogênicamente, no passado, pela Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) (porção oeste da lagoa), possuindo uma única saída de escoamento (porção norte da lagoa) (Figura 01). A Lagoa de Baixo tem uma área de aproximadamente 0,4 Km². Os descartes de efluentes na lagoa durante 16

anos foi o principal fator responsável para a manutenção da quantidade de água da lagoa. Com a interrupção dos descartes em 2002, a lagoa vem apresentando uma redução em seu volume de água, em resposta ao forte processo de evaporação relacionado ao clima semiárido em que este corpo hídrico se encontra, já que o aporte natural a partir de sua terminação sul é pouco significativo e insuficiente para a manutenção da água em níveis elevados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Fig. 01 mostra a localização das cinco estações amostradas para sedimentos de fundo. As referidas estações foram dispostas de modo a permitir o conhecimento da distribuição dos hidrocarbonetos nos sedimentos do referido corpo hídrico. As amostras foram coletadas no período seco do ano, com amostrador do tipo van Veen de aço inoxidável, representando, portanto sedimentos superficiais do fundo do corpo de água. Após cada coleta, o material foi homogeneizado e acondicionado em frascos de vidro com tampa rosqueável (1,0 L) e em seguida foram colocadas sob refrigeração (~0°C) até o momento das análises. Os procedimentos analíticos adotados foram de acordo com a sequência descritiva a seguir.

Hidrocarbonetos em sedimentos Extração nas amostras

As amostras foram extraídas segundo a metodologia EPA (Método 3540). As amostras totais de sedimento foram homogeneizadas e uma alíquota de 10 g foi misturada com sulfato de sódio (1:4, m/m).

Cleanup dos extratos

Os extratos de sedimento foram fracionados por cromatografia de adsorção, de acordo com metodologia EPA 3630, onde uma coluna preenchida com 10 g de sílica-gel ativada foi utilizada. O extrato concentrado (1 mL) foi adicionado no topo da coluna e as seguintes frações foram coletadas: fração saturada e fração aromática.

Análise de alcanos cíclicos (biomarcadores)

Os extratos das amostras da fração saturada foram analisados por GC-MS de forma a caracterizar os biomarcadores. A análise cromatográfica foi realizada em sistema Agilent Technologies (HP) - cromatógrafo modelo 6890N, acoplado a detector seletivo de massas modelo MS 5973 Network (íons m/z=191 para terpanos e m/z=217 para esteranos).

As interpretações dos resultados analíticos foram feitas através de tabelas, gráficos e índices de diagnóstico, permitindo assim o entendimento da distribuição espacial e evolução intempérica dos parâmetros analisados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O descarte de efluentes na Lagoa de Baixo ocasionou

o enriquecimento de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos de fundo do referido corpo hídrico, gerando uma distribuição geográfica de seus teores na área da lagoa. Os biomarcadores identificados neste estudo tendem a se concentrar em um grau mais elevado na porção sul da Lagoa de Baixo. Esta tendência pode ser explicada por três fatores principais: (i) Precipitação diferenciada dos hidrocarbonetos alcançando o substrato; (ii) Variação na intensidade do intemperismo físico, químico e microbiológico atuando nos hidrocarbonetos; (iii) Variação da natureza dos sedimentos no fundo da lagoa - enriquecimento em matéria orgânica e argilominerais, dentre outras substâncias (BAIRD, 1999; TOLOSA, et al., 2004). A ocorrência do déficit hídrico na região da lagoa ocasionou uma redução significativa do aporte de água para este corpo hídrico através de suas drenagens alimentadoras localizadas principalmente na cabeceira da referida lagoa (proximidades da porção sul) (Figura 01). Tal fato também pode ter contribuído para a ocorrência de uma estagnação local de compostos de petróleo, especificamente na porção sul da lagoa. Este contexto pode ser devido à diminuição expressiva das correntes no interior da lagoa no sentido sul-norte, respectivamente a entrada e a saída da lagoa

A Tabela 01 apresenta o sumário numérico das famílias de biomarcadores de petróleo no presente estudo. Como podem ser observado na Tabela 01 e na Figura 02, as amostras de sedimento expuseram o predomínio dos Triterpanos Pentacíclicos, seguidos pelos Esteranos e Terpanos tricíclicos e em menor concentração os Terpanos tetracíclicos e os Poliprenóides tetracíclicos. A Figura 03 mostra os cromatogramas das amostras analisadas nas estações A e D, os quais possuem uma configuração representativa de todas as demais estações de amostragem, variando apenas as concentrações dos compostos identificados de estação para estação.

Os resultados das amostras de sedimento de todas as estações se apresentaram com uma predominância de Terpanos tricíclicos em relação aos Tetracíclicos. Tanto os Terpanos tricíclicos como os tetracíclicos são característicos de óleos crus, além de serem compostos bastante resistentes a biodegradação (HUNT, 1996; WENGER; ISAKSEN, 2002). Os Terpanos tricíclicos tiveram como predominantes os compostos: C21, C23 e em seguida o C24. Frequentemente as análises de óleo cru produzem fragmentogramas da razão m/z 191 dos Terpanos tricíclicos apresentando picos máximos do C23 com C24 ou C21 como segundo pico dominante (HUNT, 1996). Os Terpanos tetracíclicos tiveram como representante nos resultados das análises das amostras de sedimento o composto C24 (17, 21-seco-hopano).

A distribuição de teores dos Triterpanos pentacíclicos apresentou, como configuração predominante, a 17 α (H), 21 β (H), sendo assim, de acordo com Gogou et al. (2000), Wenger e Isaksen (2002), Medeiros e Bicego (2004), essa distribuição caracteriza uma origem petrogênica do óleo detectado nos sedimentos de fundo das cinco estações. O composto predominante dos Triterpanos pentacíclicos foi o C30-17 α (H), 21 β (H)-hopano, com quantidades subordinadas de C27-18 α (H), 21 β (H)-22, 29, 30-trisnorhopano (Ts), C27-17 α (H), 21 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopano (Tm), C29-17 α (H), 21 β (H)-norhopanos. Em todas as estações observou-se a série dos hopanos com homólogos na faixa de C31 a C35, com epimerização no carbono 22(S ou R) e a presença de C28-17 α (H), 18 α (H), 21 β (H)-28, 30-bisnorhopano e gamacerano. Com relação ao oleanano, o mesmo foi identificado como pequenos picos nos cromatogramas (m/z 191) (Figura 03) dos resultados analíticos em todas as amostras de sedimento de fundo da Lagoa de Baixo. Porém, na literatura consultada em que foram apresentadas discussões relativas às análises de óleos da Bacia Potiguar, como Mello et al. (1988) e Santos Neto et al. (1990), este biomarcador não foi caracterizado. Sendo assim, os referidos picos, identificados como oleanano nos cromatogramas do presente estudo, provavelmente são ruídos de fundo ocorrido no momento dos procedimentos analíticos. As configurações predominantes dos Esteranos foram: 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) e em seguida a 5 α (H), 14 α (H), 17 β (H). No caso dos Poliprenóides Tetracíclicos seu representante foi o composto C30.

6 ÍNDICES DE DIAGNÓSTICO

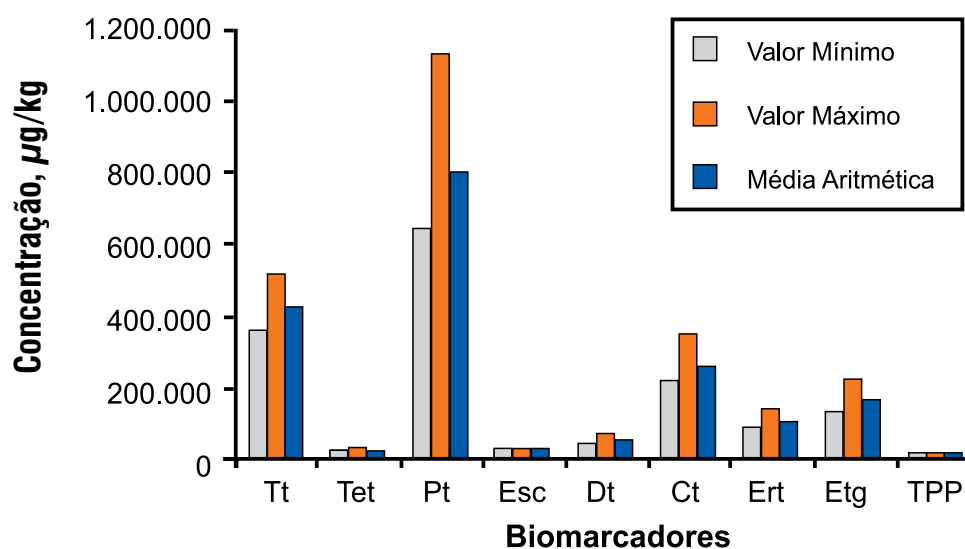
Estes índices de diagnóstico ou razões de diagnóstico têm sido usados com sucesso como indicadores para a identificação e observação do grau de intemperização e de biodegradação do óleo derramado. A seguir, está a discussão dos índices aplicados de acordo com os dados apresentados na Tabela 02.

A razão Terpanostricíclicos/Hopanos, de acordo com Sá et al. (2003), apresenta variações expressivas em seus dados quando da ocorrência da mistura de óleos degradados e não degradados, onde a porcentagem dos óleos degradados vai se tornando maior na mistura. Tal fato é corroborado por Wenger e Isaksen (2002), no tocante à maior susceptibilidade dos hopanos a degradação em relação aos Terpanos Tricíclicos. Portanto, os dados obtidos neste estudo revelam que a estação A, localizada na porção sul da lagoa, se mostra mais preservada com relação às demais estações. A razão C26Tt/C25Tt apresentou valores relativamente homogêneos em sua distribuição na lagoa e são reportados a geração de óleos por matéria orgânica lacustre (SPIGOLON; SANTOS NETO, 2005).

Tabela 01. Sumário numérico das famílias de biomarcadores analisados nas cinco amostras do presente estudo, apresentando os valores mínimos (V.min), valores máximos (V.máx), valores médios (X.méd), desvio padrão (s) e valores totais de suas referidas concentrações ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Biomarcadores	Vmín	Vmáx	Xmed	S	Total
Terpanos tricíclicos (Tt)	368.821	497.081	437.455	45.596,22	2.187.273
Terpanos tetracíclicos (Tet)	17.660	21.883	19.208	1.666,22	96.042
Terpanos pentacíclicos (Pt)	638.459	1.127.879	797.619	191.217,50	3.988.094
Esteranos (Est)	22.635	27.500	25.278	1.851,07	126.391
Diasteranos (Dt)	40.688	64.982	50.844	8.792,76	254.219
Colestanos (Ct)	216.470	356.495	266.841	52.894,46	1.334.207
Ergostanos (Ert)	82.745	141.610	103.877	22.207,61	519.383
Estigmastanos (Etg)	128.675	223.117	161.472	35.901,13	807.359
Poliprenóides Tetracíclicos (TPP)	4.941	7.876	5.786	1.187,93	28.929

Gráfico 01. Gráfico de barras expando as concentrações totais mínimas, máximas e médias dos respectivos biomarcadores nas cinco estações amostragem.

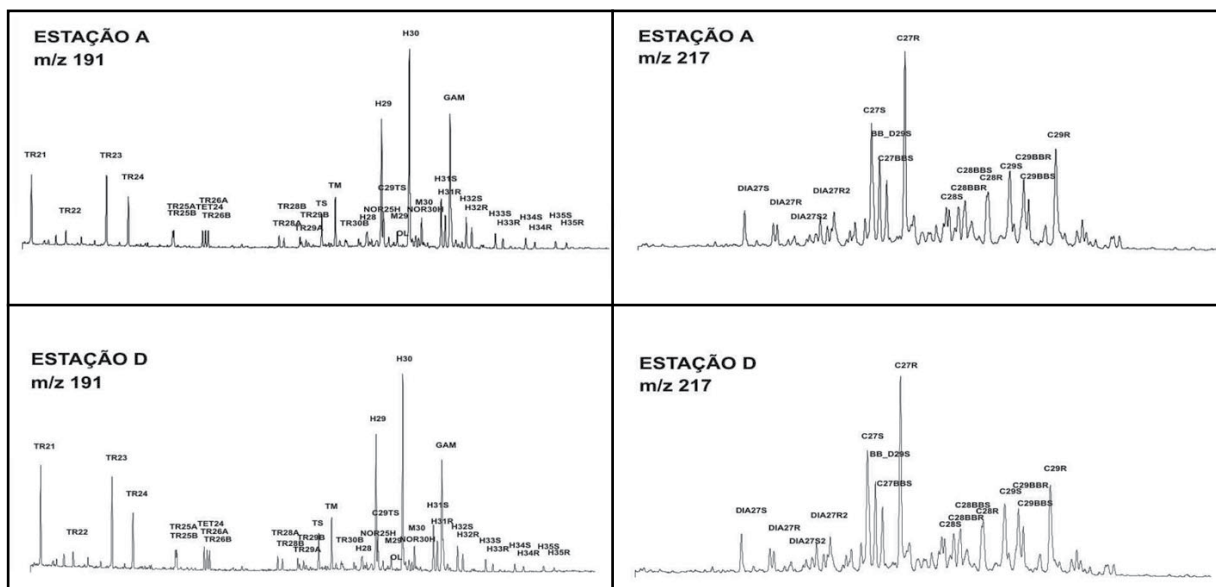


Com relação a razão tripla C26(R+S)Tt/C24 Tet , de acordo com Aboul-Kassim e Simoneit (1996), Wang et al. (1999) e Wang e Fingas (2003), os valores obtidos da referida razão tripla são úteis na avaliação da biodegradação do óleo. Estes valores, quando apresentados na faixa de 2,0 a 2,2, são indicativos de uma forte biodegradação do petróleo. As porções centro-oeste e centro-sul se expuseram como as mais preservadas com relação às demais áreas da lagoa, ratificando a questão de que quanto mais o óleo se afasta do ponto de descarga mais os processos

de degradação interferem nos referidos compostos.

Os valores obtidos da razão C24Tt/H30 são utilizados para a avaliação de taxas de biodegradação do óleo (WANG et al, 1999; WANG; FINGAS, 2003). A partir dos estudos de Wenger e Isaksen (2002), observou-se que os Terpanos Tricíclicos apresentam uma menor alteração relacionada à degradação se comparados aos Hopanos. Por conseguinte, essa faixa de valores revela que as estações localizadas nas porções sul e centro-oeste da Lagoa de Baixo se mostraram mais preservadas com relação às demais estações.

Figura 02. Cromatogramas apresentando a distribuição dos Terpanos Tricíclicos, Tetracíclicos e Pentacíclicos (m/z 191) e dos Esteranos (m/z 217) nas estações de amostragem A e D.



A faixa de valores da razão dos trisnorhopanos (Ts/(Ts+Tm)) apresenta uma baixa amplitude, indicando assim uma origem em comum do óleo nos sedimentos de fundo (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996). A taxa de degradação de Tm é relativamente maior que a de Ts em processos de maturação do óleo cru em sedimentos antigos e no fenômeno de foto-degradação em sedimentos recentes. Entretanto, os valores apresentados da razão Ts/Ts+Tm constataam a ocorrência de degradação do óleo mais ressaltada nas porções centro-leste e noroeste da lagoa (Tabela 02).

O oleanano é um biomarcador oriundo de vegetais superiores do Cretáceo Superior e principalmente do Terciário (HUNT, 1996; WANG; FINGAS, 2003). Existe a proba-

bilidade dos picos identificados como oleanano nos cromatogramas (m/z 191) serem "ruídos" de fundo ocorridos durante a análise cromatográfica. O gamacerano é geralmente associado com ambientes de deposição do óleo altamente salinos (lacustres ou marinhos) (HUNT, 1996; WANG; FINGAS, 2003). Comparando a abundância relativa do gamacerano com a dos compostos pertencentes ao fragmentograma m/z 191 (Terpanos tricíclicos e Terpanos pentacíclicos), excetuando-se C29-17α(H), 21β(H)-30-NorHopano e o C30-17α(H), 21β(H)-hopano, todos possuem concentrações inferiores a do gamacerano. Tal fato é um indicativo da ocorrência da evolução de degradação do óleo devido a maior resistência do gamacerano as intempéries em comparação aos referidos compostos.

Tabela 01. Sumário numérico das famílias de biomarcadores analisados nas cinco amostras do presente estudo, apresentando os valores mínimos (V.min), valores máximos (V.máx), valores médios (X.méd), desvio padrão (s) e valores totais de suas referidas concentrações ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Razões Diagnósticas/Índices	V.mín	V.máx	Xméd	s	Razões Diagnósticas/Índices	V mín.	V.máx	Xméd	S
Tt/Hopanos	0,580	0,790	0,722	0,083	Hopanos/Esteranos	1,630	1,740	1,692	0,054
C26/C25 Tt	0,994	1,102	1,049	0,044	25Norhop/H30	0,081	0,091	0,084	0,004
[C26Tt(R)+C26Tt(S)]/C24Tet	1,720	2,041	1,944	0,136	C27/C29 $\alpha\beta\beta$ (Esteranos) R+S	1,360	1,456	1,420	0,036
C24Tt/H30	0,251	0,342	0,305	0,039	C28/C29 $\alpha\beta\beta$ (Esteranos) R+S	0,714	0,736	0,726	0,011
Ts/Ts+Tm	0,391	0,422	0,406	0,013	C27 Diasteranos/C27Esteranos Reg	0,184	0,200	0,192	0,006
Ol/H30	0,012	0,013	0,013	0,001	TPP/(TPP+C27Diasteranos)	0,095	0,108	0,102	0,006
Gam/H30	0,565	0,680	0,594	0,049	Esteranos (%) C27	51,48	52,40	51,97	0,419
C35/C34 (R+S) homohopano	0,741	0,828	0,779	0,037	Esteranos (%) C28	16,85	17,40	17,04	0,257
Bisnorhopano/H30	0,066	0,078	0,071	0,005	Esteranos (%) C29	25,87	27,42	26,47	0,675

De acordo com os valores obtidos na razão C35/C34 (R+S) homohopanos e com os dados de Hunt, (1996) a degradação preferencial nos homohopanos ocorre principalmente nos compostos de maior número de carbonos e de conformação R. Neste contexto, as estações da porção sul da lagoa são as que se comportam como as mais preservadas em relação às outras estações do referido corpo hídrico. A faixa de valores da razão Bisnorhopano/H30 apresentou valores característicos dos óleos advindos da Bacia Potiguar, isto é, da mistura composicional dos óleos originados das Formações Pendência (baixos valores da referida razão) e Alagamar (presença do Bisnorhopano) (SANTOS NETO et al., 1990).

A razão Hopanos/Esteranos apresentou uma faixa de valores estreita (Tabela 02). No grupo dos Triterpanos Pentacíclicos foi observada a ocorrência do 25 Norhopano, a qual é indicativa de processos de degradação do hopano correspondente (HUANG et al., 2004) e tem sido citada em diversos trabalhos científicos como indicadora de biodegradação intensa do óleo em reservatórios (WENGER; ISAKSEN, 2002). Por conseguinte, esses dados revelam que as estações localizadas nas porções sul e centro-oeste da Lagoa de Baixo se mostraram mais preservadas com relação às demais.

Com relação à origem do óleo do qual foram produzidos os efluentes descartados na Lagoa de Baixo, deve ser observado que os valores expostos da razão Hopanos/Esteranos são indicativos de uma mistura composicional de óleos, pois, o óleo marinho tem muito mais esteranos do que hopanos e os lacustres mais hopanos. Nos óleos marinho-evaporíticos a razão Hopanos/Este-

ranos é baixa (menor que 0,2) e nos lacustres é maior do que 5,0. Dessa forma, os resultados analíticos mostraram valores que remetem a concentração de hopanos parecidos com os dos óleos de ambiente deposicional lacustre e os esteranos com os dos óleos de ambiente deposicional marinho. Os valores obtidos no cálculo da razão 25 Norhopano/H30¹ expuseram que apesar do tempo de residência dos hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos da Lagoa de Baixo, os valores apresentados pela referida razão são indicativos de biodegradação ocorrida no próprio reservatório do óleo.

Com relação à remoção dos Esteranos por degradação, esta é direcionada pelo seguinte ordenamento decrescente: C26>C27>C28>C29>C30. No grupo dos Esteranos, identificados nas amostras analisadas, os compostos C28, C29 e C30 e suas respectivas conformações apresentaram concentrações crescentes, caracterizando um processo de degradação do óleo. Porém, a porcentagem dos C27 na concentração total dos Esteranos se revelou superior a dos C28 e C29 esteranos (Tabela 02). Tal característica é um atributo dos óleos da Bacia Potiguar. Devido à abundância do C27 esterano, também se pode sugerir o domínio de matéria orgânica marinha na formação do óleo, o que é suportado pela identificação do C30 esterano em todas as estações de amostragem (BARAKAT et al., 1997).

A ausência de epímeros $\alpha\alpha$ (S e R) Esteranos nos resultados analíticos dos hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo da lagoa é também uma das características dos óleos originais da Bacia Potiguar. Deve-se ressaltar que é descrito na literatura científica, tais como

H30 = C30-17 α (H), 21 β (H)-Hopano

Aboul-Kassim & Simoneit (1996), que a ausência destes compostos sugere uma evolução da degradação dos hidrocarbonetos de petróleo, uma vez que a referida conformação é preferencialmente removida pelos processos de deterioração, em que grande parte da degradação dos hidrocarbonetos advém dos processos ocorridos no próprio reservatório original.

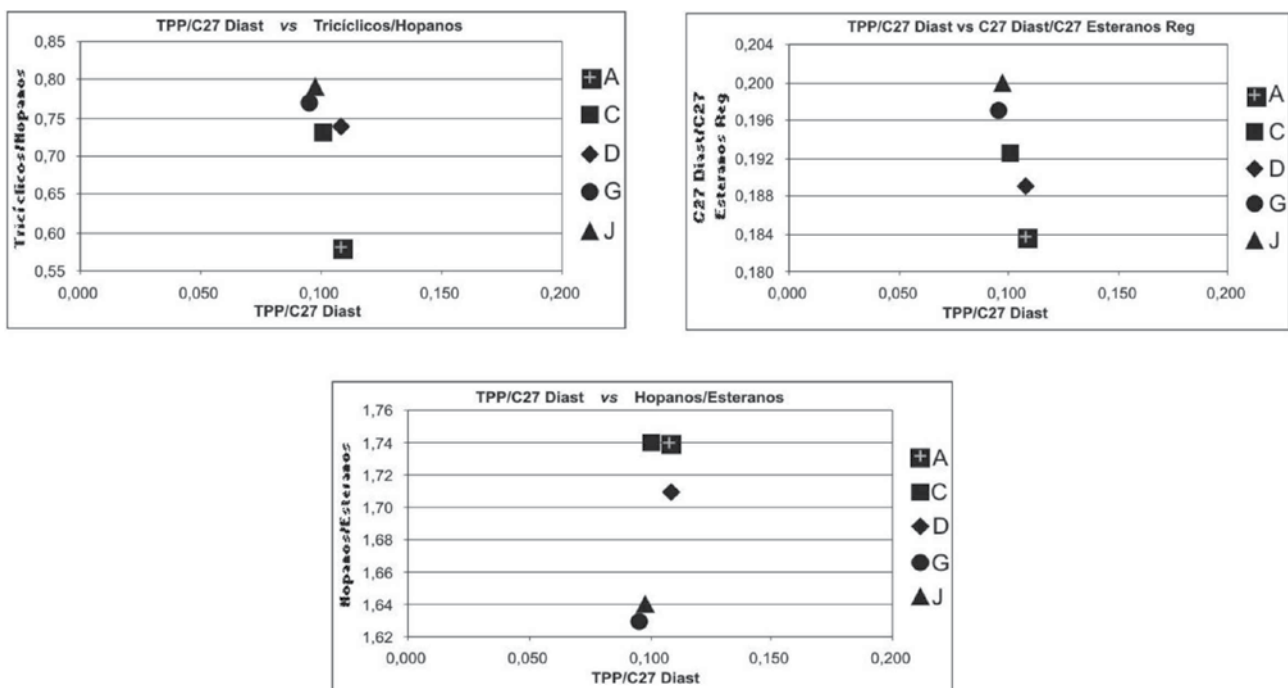
A faixa de dados obtidos da razão C27 Diasteranos/C27 Esteranos Regulares revelam que as estações localizadas nas porções sul e centro-oeste da Lagoa de Baixo se mostraram mais preservadas com relação às demais estações. Consultando a literatura, a susceptibilidade à degradação é mais observável nos Esteranos em relação aos Diasteranos (PETERS; MOLDOWAN, 1993; WENGER; ISAKSEN, 2002).

A razão entre os TPP e a soma dos TPP mais C27 diasteranos (TPP/(TPP+C27 Diasteranos)) (SÁ et al., 2003; SPIGOLON; SANTOS NETO, 2005) foi utilizada em gráficos bidimensionais para ser melhor observada a evolução da degradação dos hidrocarbonetos. Observando os gráficos TPP/C27 Diasteranos vs Tricíclicos/Hopanos, TPP/C27

Diasteranos vs Hopanos/Esteranos e TPP/C27 Diasteranos vs C27 Diasteranos/C27 Esteranos Regulares (Figura 04), pode-se visualizar que os hidrocarbonetos da amostra da estação A (porção sul da lagoa) é a que se mostra mais preservada em relação às demais amostras das outras estações. Estas estações correspondem a diferentes níveis do processo de decomposição dos hidrocarbonetos, o qual consome preferencialmente alguns dos hidrocarbonetos de petróleo em relação aos demais, à medida que estes se deslocam no assoalho da lagoa e interagem com os sedimentos, sofrendo degradação através de processos físicos, químicos e microbiológicos.

A influência da mistura composicional dos óleos advindos da Bacia Potiguar, no tocante as Formações Alagamar (óleos marinho-evaporítico e mistos) e Pendência (óleos lacustres de água doce) (SANTOS NETO et al., 1990; SPIGOLON; SANTOS NETO, 2005), é refletida nos efluentes tratados que foram descartados na Lagoa de Baixo, e, por conseguinte, nos resultados analíticos de biomarcadores de petróleo nos sedimentos de fundo do referido corpo hídrico.

Gráfico 02. Gráficos bidimensionais das seguintes razões: TPP/C27 Dt vs Tricíclicos/Hopanos, TPP/C27 Dt vs Hopanos/Esteranos e TPP/C27 Dt vs C27 Dt/C27 Esteranos Regulares.



7 CONCLUSÃO

A presença de biomarcadores de petróleo identificados por cromatogramas com picos predominantes característicos nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo deixa clara a contaminação do referido corpo hídrico por hidrocarbonetos de petróleo. As razões diagnósticas apresentaram valores que evidenciam um estado mais preservado da mistura de hidrocarbonetos na porção sul e em seguida a oeste da Lagoa de Baixo. As demais estações apresentaram valores de razões que indicam estágios variados de degradação. Deve-se ressaltar que os resultados dos processos de degradação na lagoa podem estar, de forma sinérgica, somados aos fenômenos de decomposição do óleo original nos próprios reservatórios. Porém, de acordo com as verificações realizadas neste estudo, à medida que a mistura de hidrocarbonetos interage com os sedimentos e se distancia do ponto de descarte de efluentes, a eficiência dos fenômenos de diluição e degradação física, química e microbiológica sobre os referidos compostos aumenta significativamente.

Os resultados analíticos apresentados neste estudo refletem a influência da mistura composicional dos óleos advindos da Bacia Potiguar (gerados pelas Formações Alagamar e Pendência) sobre os efluentes tratados que foram descartados na Lagoa de Baixo, cujos compostos e derivados neles inseridos se dispersaram ou se degrada-

daram na coluna d'água, ou mesmo se depositaram nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo. Esta influência foi constatada pela presença do bisnorhopano e a predominância de determinados biomarcadores em relação a outros, como indicado nos índices de diagnóstico e a ausência de epímeros $\alpha\alpha$ (S e R) Esteranos.

Em síntese, os hidrocarbonetos de petróleo, oriundos dos efluentes tratados da ETE da UTPF e descartados na Lagoa de Baixo, sofrem um processo natural e espontâneo de degradação. Tal fato poderá resultar, no futuro, em um registro de concentrações significativamente baixas de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos de fundo dessa lagoa. Neste contexto, as medidas de recuperação ambiental, atualmente implementadas pela PETROBRAS e órgãos ambientais, reforçarão os processos naturais de atenuação dos impactos ambientais na Lagoa de Baixo.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa os sinceros agradecimentos a FINEP/CTPETRO (Rede RECUPETRO) pelos recursos para a execução deste trabalho, a PETROBRAS e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte que possibilitaram o acesso à área, o apoio logístico para a amostragem, bem como suporte de informações, análises laboratoriais e discussões.

REFERÊNCIAS

- ABOUL - KASSIM, T.A.T.; SIMONEIT, B.R.T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p.135 – 158, 1996.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2. Ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1999. 602 p.
- BARAKAT, A.O.; MOSTAFA, A.; EL-GAYAR, M.S.; RULLKOTTER, J. Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez, Egypt. **Organic Geochemistry**, v.26, p. 441-450, 1997.
- EPA MÉTODO NO 3540. **Método de Extração de compostos orgânicos não voláteis e semivoláteis a partir de sólidos**: Processos de extração Soxhlet. 3. Revisão. U.S.EPA, 1996. 08p.
- EPA MÉTODO NO 3630. **Método de Cleanup via Adsorção para Eliminação de Interferentes na Extração de Determinados Analitos**. 3. Revisão. U.S.EPA, 1996.05p.
- GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265 – 282, 2000.
- HUANG, H; LARTER, S.R.; BOWLER, B.F.J et al. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v.35, p. 299-316, 2004.
- HUNT, J.M. **Petroleum Geochemistry and Geology**. 2 Ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1996. 743 p.
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO NORTE (IDEMA), **Informativo Municipal**. Características Fisiográficas do Município de Guamaré. Estado do RN / Brasil, 2004.
- MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p. 761–769, 2004.

MELO JR, G.; MENDES, F.S.; COSTA, C.E.F.S.. Evolução de Hidrocarbonetos de Petróleo na Lagoa de Baixo, Pólo Industrial de Guamaré - RN. **Simpósio de Geologia do Nordeste**, 20, Fortaleza – CE, Boletim no 18, p 58, 2003.

MELLO, M.R.; GAGLIANONE, P.C.; BRASSELL, S.C. et al. Geochemical and Biological Marker Assessment of Depositional Environments Using Brazilian Offshore Oils. **Marine and Petroleum Geology**, v.5, p. 205-221, 1988.

MENDES, F.S.; MELO JÚNIOR., G. Estudos dos Biomarcadores de Petróleo em Sedimentos de Fundo da Lagoa de Baixo, Pólo Industrial de Guamaré – RN / Brasil. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 10. Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, 2, Porto de Galinhas / PE, Brasil, **Anais...** CD volume único, Resumo Expandido, Código do trabalho, 2005, p. 02-547.

MENDES, F.S. **Estudo Ambiental de Hidrocarbonetos de Petróleo e de Elementos Químicos em Sedimentos de Fundo de um Corpo Lacustre no Município de Guamaré, Estado do Rio Grande do Norte**. 2006. 195p. Tese (Doutorado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN. Natal, RN, 2006.

_____. **Estudos de Aplicação dos Compostos Diamantóides na Prospecção do Petróleo**. 2010. 19p. Artigo Científico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo e Gás, Universidade Estácio de Sá – Faculdade Câmara Cascudo. Natal, RN, 2010.

MONT'ALVERNE, A.A.F.; JARDIM DE SÁ, E.F.; DERZE, G.R. et al. **Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte (1:500.000)**. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Petrobrás e Governo do Estado do Rio Grande do Norte. Natal / RN, 1998.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1993.

SÁ, E.C.; BARBANTI, S.M.; LANDAU L. Caracterização Geoquímica de Mistura de Óleos Biodegradados e Não-Biodegradados por Técnicas Analíticas Avançadas. **Congresso Brasileiro de Geoquímica**, 19, Belém / PA, Brasil, Livro de Resumos Expandidos, p. 389-391, 2003.

SANTOS NETO, E.V.; MELLO, R.M.; RODRIGUES, R. Caracterização Geoquímica dos Óleos da Bacia Potiguar. Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Natal / RN, Brasil, **Anais**, Volume 2, p.974-985, 1990.

SPIGOLON, A.L.D.; SANTOS NETO, E.V. Geoquímica Orgânica do Eocretáceo da Bacia Potiguar: Implicações Paleoambientais e Paleoclimáticas. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 10 e Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, 2, Porto de Galinhas / PE, Brasil, **Anais**, CD volume único, Resumo Expandido, Código do trabalho, p. 14-514, 2005.

TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M.R et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea Sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.48, p. 44–60, 2004.

WANG, Z.; FINGAS, M.F. Development of Oil Hydrocarbon Fingerpriting and Identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p.423 – 452, 2003.

_____; PAGE, D.S. Review Oil Spill Identification. **Journal of Chromatography A**, n. 843, p.369 – 411, 1999.

WENGER, L.M.; ISAKEN, G.H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. **Organic Geochemistry**, v.33, p. 1277-1292, 2002.