



HIDROCARBONETOS EM ÁGUA DO MAR: RESULTADOS DO MONITORAMENTO EM ÁREA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NA BACIA DO CEARÁ

Angela L.R.Wagener^{1,*}, Renato S. Carreira², Cláudia Hamacher¹, Arthur L.Scofield¹

¹ Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAN) Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica - Rio de Janeiro (PUC)

Rua Marquês de São Vicente, 524 - Rio de Janeiro/RJ, CEP 22453-900

² Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LaGOM), Departamento de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Rua São Francisco Xavier, 524 - Rio de Janeiro/RJ, 20550-013

*E-mail: angela@rdc.puc-rio.br

Recebido em Agosto de 2005 e aceito para publicação em Outubro de 2005

ABSTRACT

The present work reports the results of four sampling campaigns aimed at monitoring hydrocarbons in ocean waters from areas of petroleum exploration in the Ceara Basin conducted within the scope of the CENPES/Petrobras Project of Environmental Characterization and Monitoring of the Ceara Basin. Median concentrations of total aliphatic (1,45 a 2,38 $\mu\text{g L}^{-1}$) and of the sum of the 16 PAHs as defined by USEPA (1 - 14,5 ng L^{-1}) are low and indicative of pristine areas. Such concentrations can be taken as background values for the studied region.

RESUMO

O presente trabalho reporta os resultados de quatro campanhas de monitoramento das concentrações de hidrocarbonetos em águas costeiras de áreas sob influência das atividades de exploração do petróleo na Bacia do Ceará, realizadas no âmbito do Projeto de Caracterização e Monitoramento Ambiental da Bacia do Ceará coordenado pelo CENPES/Petrobras. As medianas das concentrações de alifáticos totais (1,45 a 2,38 $\mu\text{g L}^{-1}$) e do somatório dos 16 HPAs USEPA (1 - 14,5 ng L^{-1}) são baixas, indicando que as áreas estudadas estão isentas de alterações ambientais. Estes valores podem ser considerados como representativos de um nível basal de referência para a região.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos que apresentam ampla distribuição nos ambientes aquáticos, pois são originados de processos naturais e antrópicos. Os compostos naturais são produzidos pela atividade biológica de plantas e animais e resultam da combustão natural de biomassa e das transformações diagenéticas de matéria orgânica (GESAMP, 1993; Hunt, 1996).

As fontes antrópicas de hidrocarbonetos para o mar estão associadas à introdução de petróleo e seus derivados e à combustão incompleta de matéria orgânica. O aporte de produtos petrogênicos pode se dar através do escoamento urbano, de efluentes industriais e domésticos, da navegação, do transporte e da produção em áreas *offshore*, além de resultar de acidentes diversos (GESAMP, 1993; Bouloubassi *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002; NRC, 2003). Uma parte

significativa de hidrocarbonetos, principalmente de compostos aromáticos, está associada à queima incompleta de matéria orgânica, como o petróleo e derivados, madeira, carvão e lixo, entre outros materiais. Tais hidrocarbonetos, chamados *pirogênicos* ou *pirolíticos*, chegam aos mares através do transporte atmosférico e posterior deposição seca ou úmida. Desta forma, podem ser encontrados em regiões oceânicas a grandes distâncias da costa (Lipiatou *et al.*, 1993; Dachs *et al.*, 1999) ou das fontes. O grande interesse pelos hidrocarbonetos aromáticos, tanto petrogênicos quanto pirogênicos, se justifica pelos seus reconhecidos efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Kalf *et al.*, 1997; Law *et al.*, 1997; Witt, 2002).

A caracterização da contaminação ambiental por hidrocarbonetos pode ser realizada em diferentes níveis, dependendo da metodologia analítica empregada e da estratégia de coleta de amostras. Em levantamentos preliminares, podem ser usados métodos mais simples, que se limitam à quantificação da concentração total de um grupo não específico de substâncias, tais como os “óleos e graxas” e os HPAs totais determinados por fluorescência. Apesar das vantagens da simplicidade e do menor custo, a interpretação da distribuição de hidrocarbonetos é seriamente comprometida, principalmente em ecossistemas costeiros, onde há grande diversidade de fontes (naturais e antrópicas) de hidrocarbonetos.

Uma investigação mais detalhada sobre a contaminação por hidrocarbonetos requer a quantificação de compostos individuais nas frações de alifáticos e de aromáticos, a fim de (i) se obter dados mais exatos sobre a concentração total desses compostos, e (ii) calcular diversos índices indicativos de origem que auxiliam na avaliação da importância relativa das fontes predominantes dos hidrocarbonetos encontrados (Wang *et al.*, 1999b; Yunker *et al.*, 2002). Os métodos existentes são baseados em cromatografia (gasosa e líquida) com detecção por ionização de chama (CG/DIC) ou associada à espectrometria de massa (CG/EM) – este

último, é o método requerido para identificação e quantificação dos HPAs.

As áreas costeiras e oceânicas brasileiras ainda são pouco estudadas em relação às suas características oceanográficas naturais e há escassez de informações que subsidiem a avaliação de impactos ambientais decorrentes de atividades antrópicas. O “Projeto de Caracterização e Monitoramento Ambiental da Bacia do Ceará”, coordenado pelo CENPES/Petrobras, busca satisfazer parte desta necessidade de dados, ao propor “monitorar a qualidade da água, do sedimento e da biota na região sob a influência das plataformas de produção de óleo e gás natural” na região.

No presente trabalho, são apresentados os dados sobre os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos individuais obtidos para amostras de águas coletadas nos campos petrolíferos de Espada, Curimã, Xaréu e Atum ao longo de 4 campanhas oceanográficas.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo e estratégia de amostragem

A área de estudo está situada a 39,7 km da costa leste do estado do Ceará, sobre a plataforma continental dos municípios de São Gonçalo do Amarante, Paracuru e Paraipaba (Figura 1). As coletas foram realizadas em dezembro de 2001 (1ª campanha), dezembro de 2002 (2ª campanha), junho de 2003 (3ª campanha) e dezembro de 2003 (4ª campanha). As amostras de água foram coletadas na superfície (0,5 m de profundidade) e a 1 m acima do fundo. Nas campanhas 3 e 4 foi incluída a coleta a meia-água (10 m de profundidade) em todas as estações onde a profundidade local permitia. No entorno de cada plataforma estudada, foram posicionadas 3 estações de amostragem: a 100 m a “montante”, a 100 e a 500 m a “jusante” de plataformas localizadas

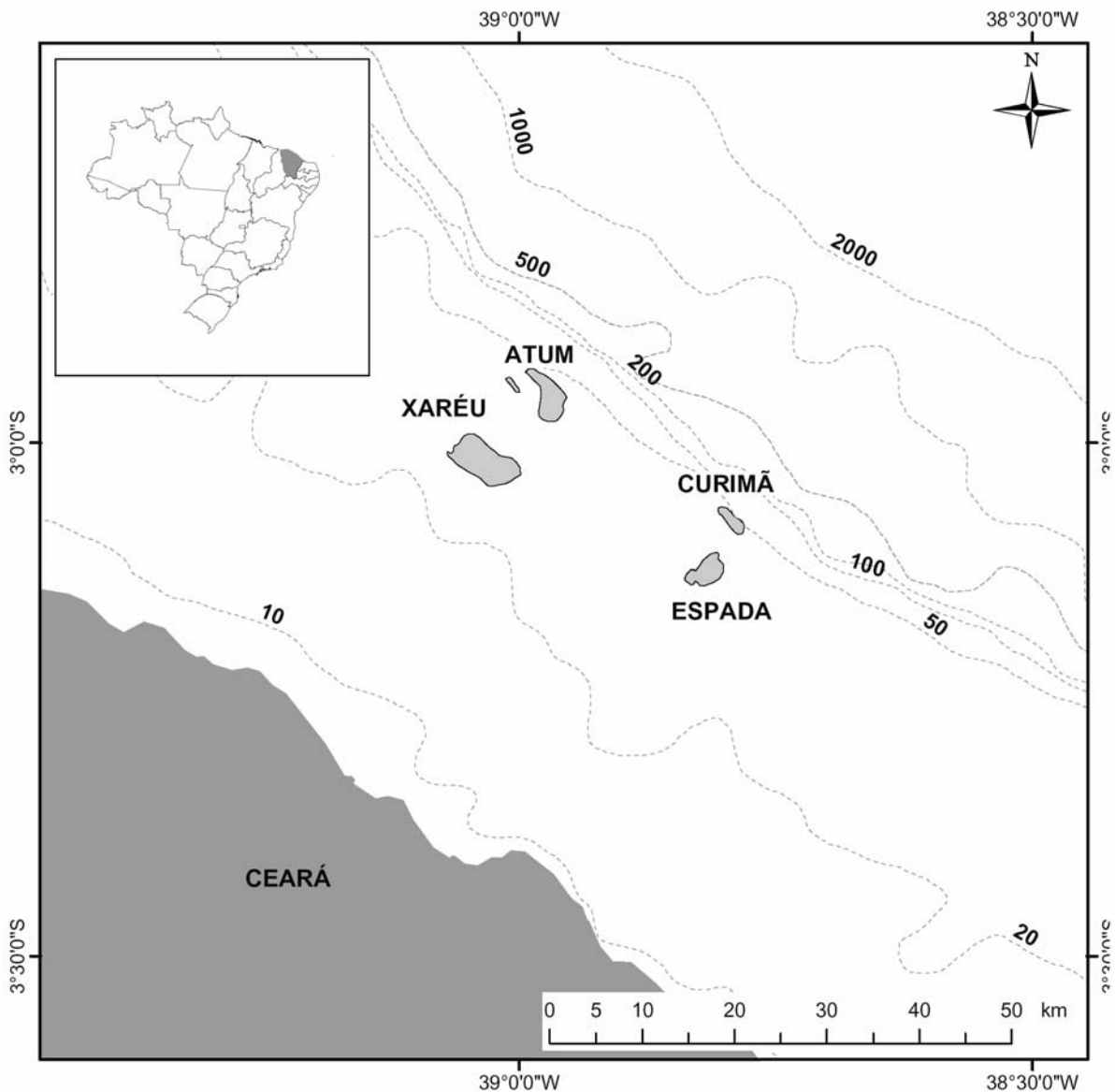


Figura 1: Localização da área de estudo, com destaque para os 4 campos de produção de petróleo monitorados na Bacia do Ceará.

nos campos de produção de petróleo Curimã, Espada, Xaréu e Atum. Além das 3 estações, foram incluídas duas estações controle, situadas a 5.000 metros de distância, a montante dos campos Espada e Curimã. Os termos “montante” e “jusante” referem-se à posição da estação em relação ao sentido preferencial do sistema de correntes na região. Nas campanhas 3 e 4 foram também coletadas amostras no entorno do Quadro de Bóias (QB), localizado a sudoeste no campo de Xaréu, em estações posicionadas de forma frontal (centro), a boroeste e a bombordo do navio tanque do QB. No total, foram coletadas 156 amostras de água na região.

Metodologia de campo

A coleta de água foi realizada com auxílio de garrafas Go-Flo®, revestidas internamente com teflon e com capacidade para 2,5 litros. Em cada estação, 2 litros de água foram sub-amostrados diretamente para frascos de vidro âmbar, previamente descontaminados com solvente (diclorometano). Nas campanhas 1 a 3, realizadas com apoio do BPq. Prof. Martins Filho, a cada amostra foram adicionados cerca de 30 mL do solvente n-hexano, selando-as. Estas garrafas foram estocadas sob refrigeração até chegada no laboratório. Na campanha 4, realizada pelo N/R Astro Garoupa,

as extrações foram realizadas a bordo da embarcação no prazo máximo de 6 h após a coleta.

Independente do local onde foi realizada (em terra ou a bordo do navio), anteriormente à extração, foram adicionados os padrões subrogados n-dC16, n-dC24 e n-dC30 (fração alifática) e o p-terfenil-d14 (fração aromática).

A extração foi realizada em funis de separação, usando diclorometano como solvente. A fase orgânica foi recolhida em frasco de vidro. Os extratos foram armazenados sob refrigeração até a chegada ao laboratório em terra.

Todo o procedimento de extração foi adaptado a partir do método de referência recomendado pela EPA (EPA 3510C).

Quantificação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos no laboratório

Na determinação dos hidrocarbonetos alifáticos (resolvidos totais, n-alcenos individuais e mistura complexa não-resolvida) foi utilizado o método UNEP/IOC/IAEA (1992). Para determinação dos hidrocarbonetos aromáticos foram usadas metodologias distintas: na campanha 1, foram quantificados apenas os hidrocarbonetos aromáticos totais pela técnica de espectrofluorescência, usando criseno como padrão de referência. Nas demais campanhas (2 a 4), foi utilizado o método EPA 8270C, através do qual os compostos individuais são identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Ao extrato, obtido como acima descrito, foi adicionado Na₂SO₄ anidro para a retirada de traços de água. O extrato foi, então, concentrado em evaporador rotatório até cerca de 5 mL, e em seguida sob fluxo de N₂. A separação das frações alifáticas e aromáticas foi realizada por cromatografia em coluna preenchida com sílica/alumina (11 g de sílica

ativada a 160 °C e 1 g de alumina desativada a 2 %). A fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi separada pela adição de 55 mL de hexano, enquanto que a que contém os HPAs (F2) foi obtida pela eluição com 50 mL de mistura hexano:diclorometano (1:1) (método adaptado de Sauer e Boehm, 1995).

Na campanha 1, a fração contendo os HPAs (F2) foi avolumada a 10 mL. A quantificação dos HPAs totais foi realizada por espectrometria de fluorescência no ultravioleta em equipamento Perkin Elmer, modelo LS50B – Luminiscence Espectrometer, obedecendo-se a todos os critérios descritos na literatura (UNESCO, 1984). As determinações foram realizadas usando-se comprimento de onda de 310 nm para excitação e de 360 nm para emissão. As concentrações de HPAs são reportadas relativas ao padrão de criseno, pois utilizou-se curva de calibração construída a partir de soluções diluídas deste composto em hexano, na faixa de concentração entre 40 a 220 µg L⁻¹.

Nas campanhas 2 a 4, a fração contendo os HPAs (F2) foi concentrada em evaporador rotatório, avolumada a 1 mL em diclorometano e analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

O protocolo utilizado para a determinação dos 16 HPAs recomendados pela USEPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno) baseou-se no método EPA-8270C. A quantificação foi fundamentada em padronização interna, utilizando-se como PI (Padrão Interno) uma mistura contendo naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12.

O equipamento utilizado para determinação dos HPAs foi um CG/EM Finnigan (Trace GC acoplado a Polaris Q),

operando em modo “full scan”. A separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar DB5 ms/MSD (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura de filme), usando hélio como gás carreador (1,2 mL min⁻¹, a 50 °C) e injeção “splitless”. Foi utilizado o seguinte programa de aquecimento: 50 – 80 °C a 50 °C min⁻¹, seguido de 80 – 280 °C a 6 °C min⁻¹ e de isoterma por 20 minutos.

A quantificação dos hidrocarbonetos aromáticos foi feita por curvas de calibração, que apresentaram coeficientes de correlação sempre superiores a 0,990 para todos os compostos. Para cada lote de dez determinações cromatográficas foi injetado no CG/EM um padrão analítico contendo todos os analitos de interesse para a verificação da calibração do equipamento.

O limite de quantificação do método empregado, para cada HPA individual, foi de 2 ng L⁻¹ para as campanhas 2 e 3, e 1 ng L⁻¹ para a campanha 4, considerando-se o volume de amostra de cerca de 2 L utilizado para a extração.

Nas quatro campanhas realizadas, os hidrocarbonetos alifáticos totais contidos na fração F1 foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), no equipamento HP 6890 série II, com as seguintes condições: coluna HP-5 (30m, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme); He (2 mL min⁻¹) como gás carreador; injeção “splitless”; programa de temperatura com início a 60 °C por 0,5 min, rampa de 6 °C min⁻¹ até 300 °C e isoterma final por 10 min.

Os alifáticos totais representam o somatório de compostos resolvidos e não-resolvidos pela metodologia utilizada. Os alifáticos resolvidos incluem os n-alcenos individuais e outros picos identificados no cromatograma, mas que não puderam ser relacionados a um composto específico, além dos isoprenóides pristano e fitano. Os compostos não-resolvidos foram identificados no

cromatograma como uma elevação da linha base, e denominados, em conjunto, de mistura complexa não-resolvida (MCNR). Esta fração foi quantificada pela área formada entre a elevação da linha base e a posição “normal” desta, que por sua vez foi obtida pela análise cromatográfica do solvente puro.

A identificação dos n-alcenos individuais foi realizada pela co-injeção de mistura padrão contendo n-alcenos de 12 a 30 átomos de carbono. A quantificação dos alifáticos foi realizada por fator resposta em relação ao padrão interno 9,10-diidroantraceno. O limite de quantificação obtido foi de 30 ng L⁻¹ para n-alcenos individuais, calculado em função da razão sinal/ruído e do volume de água extraído.

As recuperações dos padrões subrogados de alifáticos e aromáticos foram usadas como critério para avaliar o desempenho da metodologia. As recuperações, com exceção das amostras da campanha 2, para as quais não foi possível calculá-las, situaram-se na faixa ideal sugerida por Sauer e Boehm (1995), que é entre 40 e 125 % da quantidade original do padrão subrogado utilizado.

Tabela 1: Medianas e valores mínimos e máximos (entre parêntesis) para somatório de 16 HPAs USEPA (campanhas 2 a 4 - medidos por CG/EM) e para o HPA Total (campanha 1 - espectrofluorimetria-UV).

	16 HPAs 2 ^a a 4 ^a campanhas (ng L ⁻¹)	HPA Total 1 ^a campanha
Atum	5 (1 – 69)	185 (80 – 250)
Curimã	14 (1 – 413)	220 (60 – 330)
Espada	14 (1 – 420)	115 (80 – 190)
Xaréu	2 (1 – 432)	260 (90 – 540)
Controles	6 (1 – 718)	110 (90 – 130)
**Bóias	2 (1 – 77)	- -

* em equivalentes em criseno;

** Quadro de Bóias

RESULTADOS

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os resultados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos das 4 campanhas são apresentados de forma resumida na Tabela 1. Como já destacado na metodologia, na primeira campanha os HPAs foram quantificados por fluorescência-UV, e nas demais campanhas os compostos foram quantificados individualmente e reportados como 16 HPAs recomendados pela USEPA.

Na Tabela 1 destacam-se, em primeiro lugar, os maiores valores de HPAs totais medidos na campanha 1, em comparação com os demais resultados. Isto decorre da metodologia utilizada nesta campanha, pois a fluorescência-UV é uma técnica cujo resultado pode sofrer interferência de outros compostos fluorescentes e varia com o padrão de referência utilizado na quantificação (UNESCO, 1984). Em geral os dados fornecidos pela fluorescência-UV são de uma a várias ordens de grandeza superiores aos obtidos por CG-EM (Russel *et al.*, 2005), onde só uma pequena fração dos HPAs é determinada.

Nas campanhas 2 a 4, dentre as estações de coleta, foram nos campos de Curimã e Espada que se encontraram as maiores concentrações medianas dos 16 HPAs. Apesar da diferença de concentração, todas as áreas monitoradas apresentaram valores baixos de HPAs. A maioria dos compostos individuais aparece em concentrações abaixo do limite de quantificação da metodologia empregada (2 ng L⁻¹ – campanhas 2 e 3; 1 ng L⁻¹ – campanha 4) ou, até mesmo, não foi possível detectá-los. Os principais compostos que contribuíram para os 16 HPAs individuais e/ou o total de HPAs foram o fluoranteno e pireno, seguidos pelo naftaleno e o fenantreno (estes últimos principalmente na campanha 3).

Outro ponto a se destacar é o decréscimo constante nos valores medianos de hidrocarbonetos aromáticos a partir da campanha 2. Na campanha 4, a grande maioria das amostras (76 % do total) mostrou concentração de HPAs abaixo do limite de quantificação da metodologia.

Hidrocarbonetos Alifáticos

A Tabela 2 apresenta os valores medianos, mínimos e máximos dos n-alcenos

Tabela 2: Medianas e valores mínimos e máximos (entre parêntesis) para n-alcenos, mistura complexa não-resolvida (MCNR) e alifáticos totais nas 4 campanhas realizadas no projeto de monitoramento da Baía do Ceará. Na campanha 1 somente foram obtidos dados de alifáticos totais.

	n-alcenos	MCNR	Alif. Totais
	µg L ⁻¹		
Atum	0,69 (0,03 – 2,57)	0,03 (0,03 – 8,17)	2,38 (0,03 – 40,29)
Curimã	0,89 (0,03 – 4,70)	0,03 (0,03 – 10,34)	1,94 (0,03 – 89,15)
Espada	0,75 (0,03 – 4,81)	0,03 (0,03 – 2,78)	2,69 (0,03 – 80,27)
Xaréu	1,08 (0,03 – 14,88)	0,03 (0,03 – 22,50)	2,47 (0,03 – 93,81)
Controles	0,47 (0,03 – 14,89)	0,03 (0,03 – 24,96)	1,45 (0,03 – 42,33)
*Bóias	0,50 (0,03 – 3,48)	0,03 (0,03 – 10,22)	1,78 (0,03 – 15,65)

*Quadro de Bóias

individuais, da MCNR e dos alifáticos totais para cada campo, considerando-se todas as amostras coletadas ao longo do monitoramento (com exceção da MCNR, que não foi quantificada de forma isolada na campanha 1).

As medianas das concentrações de alifáticos totais para cada área estudada são baixas e bastante semelhantes entre si (entre 1,4 e 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$; Tabela 2). Contudo o espalhamento dos dados é relativamente elevado, com variação de 4 ordens de grandeza entre os valores mínimo ($<0,03 \mu\text{g L}^{-1}$) e máximo (93,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) medidos. As concentrações mais altas foram determinadas nas duas campanhas iniciais, com destaque para as amostras de fundo. Na última campanha, das 42 amostras analisadas, 20 apresentaram concentrações de hidrocarbonetos alifáticos inferiores ao limite de quantificação da metodologia.

A MCNR apresentou concentrações medianas no nível de quantificação da metodologia (0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ – Tabela 2). Na campanha 1, que apresenta os valores extremos de alifáticos totais, a metodologia então empregada não permitiu separar as concentrações relativas a compostos resolvidos e não-resolvidos. Nas demais campanhas, a MCNR foi quantificada em 34 das 130 amostras coletadas (26 % do total), com valores máximos determinados nas amostras do campo de Xaréu e nas estações controle.

DISCUSSÃO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

No monitoramento realizado na Baía do Ceará foram usadas duas metodologias distintas para quantificação dos HPAs: (i) fluorescência-UV, com padrão criseno, na campanha 1; e (ii) cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa, nas demais campanhas. Devido às características intrínsecas à cada metodologia,

os resultados não podem ser diretamente comparados (Patin, 1999), e por isto os dados da campanha 1 serão avaliados em separado.

A fluorescência-UV é uma técnica de determinação rápida, de baixo custo e com sensibilidade suficiente para quantificação de HPAs em águas marinhas (UNESCO, 1984; Domenico *et al.*, 1994). No entanto, esta técnica apresenta aspectos negativos: (i) não possibilita a identificação e quantificação individual dos compostos; (ii) está sujeita à ação de interferentes, tais como pigmentos, que produzem resposta na faixa de fluorescência dos HPAs; e (iii) os resultados dependem do padrão utilizado para quantificação – criseno, óleo intemperizado, fração de petróleo (p.ex., diesel), entre outros. Por estes e outros motivos, as concentrações de HPAs determinadas pela fluorescência-UV não são diretamente comparáveis às obtidas por cromatografia (Russel *et al.*, 2005).

A despeito dos problemas e das limitações da técnica de fluorescência-UV, as suas vantagens a tornaram a preferida na grande maioria dos trabalhos sobre distribuição de hidrocarbonetos em águas marinhas brasileiras.

No presente estudo, na primeira campanha do monitoramento na Baía do Ceará, todas as concentrações de HPAs totais ficaram abaixo de 600 ng L^{-1} , com medianas entre 110 e 260 ng L^{-1} (fluorescência-UV; padrão criseno; Tabela 1). Como a legislação brasileira e a internacional se baseiam na concentração de compostos individuais para o estabelecimento de padrões restritivos à presença de HPAs, a significância dos níveis encontrados só pode ser avaliada por comparação com dados de outras áreas estudadas através da mesma técnica analítica.

No Brasil, a Baía de Campos é a região com maior disponibilidade de informações sobre HPAs totais medidos por fluorescência. Num trabalho realizado entre

1991 e 1992, os HPAs totais (óleo Carmópolis como referência) reportados estão abaixo de 2.000 ng L⁻¹ em mais de 65 % de 520 amostras coletadas (GEOMAP/FUNDESPA, 1994). Em outro trabalho, ao redor das plataformas de produção de petróleo, as concentrações de HPAs totais (padrão crisen) variaram entre 80 e 1.140 ng L⁻¹ (plataforma de Pargo; verão e inverno) e < 60 a 860 ng L⁻¹ (plataforma de Pampo, verão e inverno). Esses resultados referem-se a plataformas que descartam água de produção e que estão localizadas em profundidades de 100 m de coluna da água e em área de acentuada hidrodinâmica. Por fim, ainda na Bacia de Campos, no campo de Espadarte as concentrações de HPAs totais relatadas variaram de 80 a 1.560 ng L⁻¹ (PETROBRAS, 2001).

Todos os trabalhos anteriormente realizados na Bacia de Campos concluíram que ali os níveis de HPAs são típicos de águas não

contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Pela similaridade de valores nas duas bacias, a mesma conclusão pode ser usada para a Bacia do Ceará em relação à primeira campanha (dezembro/2001). Outros estudos na costa brasileira, também apontam concentrações inferiores a 1.000 ng L⁻¹ em ambientes relativamente prístinos. Por exemplo, no estudo de Bicego *et al.* (2002), valores entre 70 e 750 ng L⁻¹, em equivalente em óleo Carmópolis intemperizado, foram obtidos ao longo do Atlântico Sul. Em áreas costeiras, mais susceptíveis a aportes de hidrocarbonetos de origem antrópica, concentrações da ordem de alguns milhares de ng L⁻¹ são freqüentes (Law, 1981; El Samra *et al.*, 1986; Zanardi *et al.*, 1999; Hamacher *et al.*, 2000). Concentrações extremas de HPAs Totais são reportadas para regiões de grande transporte e/ou produção de petróleo, como é o caso no Golfo da Arábia, onde El Samra *et al.* (1986) obtiveram um máximo de HPAs da ordem de 500.000 ng L⁻¹

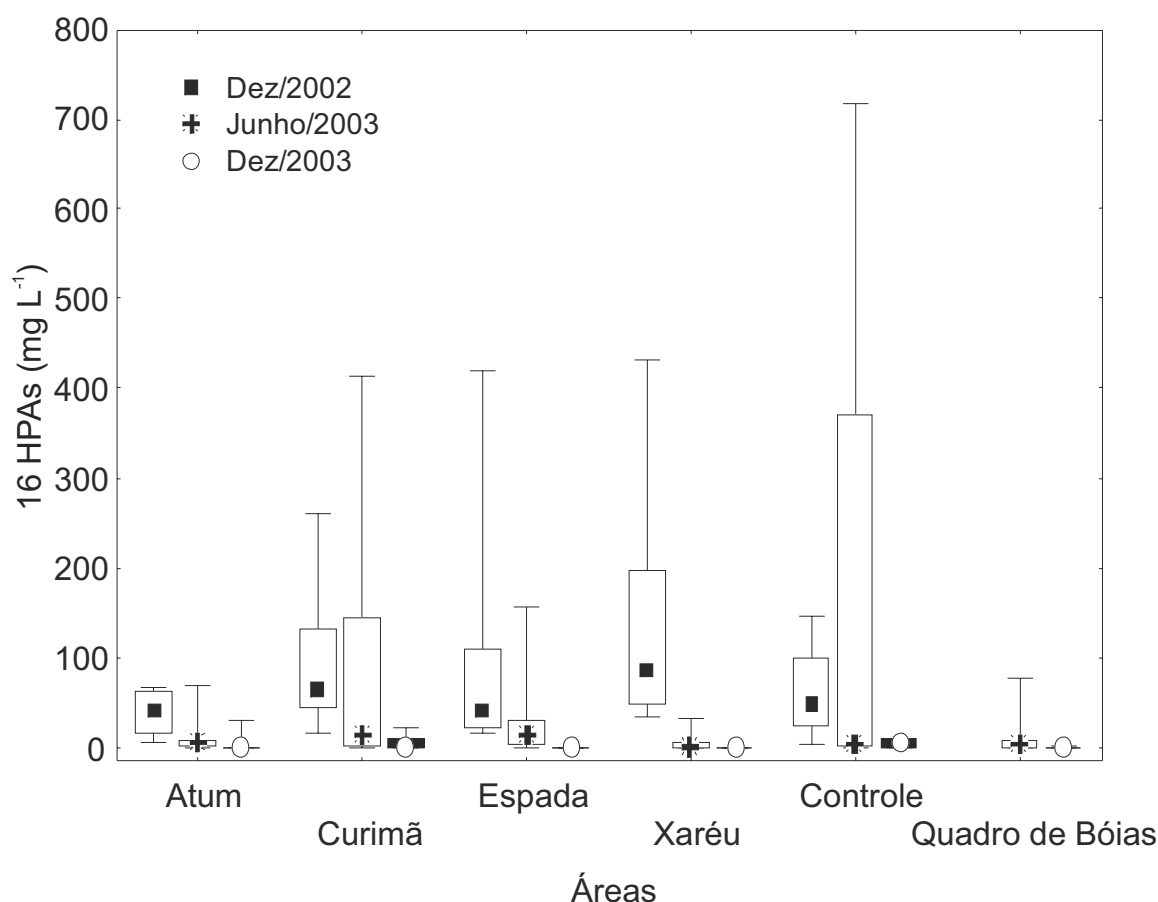


Figura 2: Comparação entre as campanhas 2, 3 e 4 das concentrações dos 16 HPAs USEPA determinadas nas três últimas campanhas (dez/2002, jun/2003 e dez/2003) de monitoramento da Bacia do Ceará. Valores representam mediana (símbolo), percentis (caixa) e faixa de variação (linhas).

no Golfo da Arábia. Nenhum estudo desenvolvido na costa brasileira relata concentrações desta ordem de grandeza.

O estudo clássico de Law (1981), em águas do Reino Unido, sugere um limite de 1.000 ng L^{-1} de HPAs Totais, equivalentes em crisenos, para águas oceânicas com aporte pouco significativo de hidrocarbonetos antrópicos. Portanto, segundo este critério, todas as concentrações encontradas na Bacia do Ceará, em dezembro de 2001, são típicas de ambientes isentos de aportes significativos.

A mudança na metodologia de quantificação dos HPAs, conforme descrito acima, levou a uma queda acentuada, em relação à primeira campanha, das medianas das concentrações obtidas para as campanhas 2, 3 e 4 (medianas do somatório dos 16 HPAs USEPA entre 2 e 14 ng L^{-1} ; Tabela 1). Além disto, a partir da campanha 2 há, também, uma tendência à redução nas medianas para os 16 HPAs (Figura 2), com destaque para as concentrações mais baixas, e na dispersão dos dados, principalmente na última campanha. A diferença entre as campanhas 2, 3 e 4 é

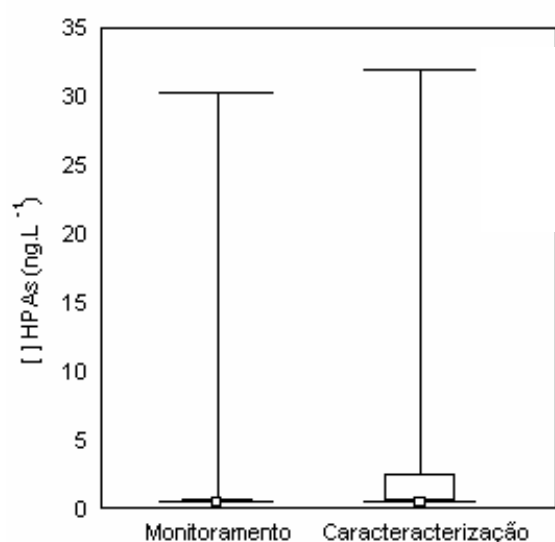


Figura 3: Comparação de 16 HPAs USEPA obtidos para as amostras das malhas de amostragem do monitoramento ambiental (esquerda) e da caracterização da Bacia do Ceará (direita). Valores representam mediana, percentis (caixa) e faixa de variação (linhas).

estatisticamente significativa (Kruskal-Wallis, $p < 0,01$).

A campanha 4 foi realizada em uma embarcação maior e melhor equipada para o estudo pretendido (Astro-Garoupa), permitindo a realização da etapa de extração a bordo. É provável que as menores concentrações e dispersão dos dados desta campanha decorram da melhoria das condições de trabalho a bordo, com conseqüente eliminação de riscos de contaminação durante a coleta e transferência das amostras.

A mediana das concentrações de 16 HPAs em cada campanha são sempre inferiores a 100 ng L^{-1} (Figura 2). Assim, mesmo incluindo a possibilidade de contaminação de algumas amostras durante as campanhas 2 e 3, o conjunto de dados obtidos, em geral, caracteriza uma região com baixa ou nenhuma contaminação pelo elenco de hidrocarbonetos aromáticos analisados (16 HPAs EPA). Por exemplo, as concentrações de HPAs (soma de 15 ou 16 compostos individuais) em águas oceânicas se situam em torno do nível de detecção da metodologia (entre 15 e 30 ng L^{-1}) (Law *et al.*, 1997; NRC, 2003), com máximos de até 45 ng L^{-1} (Utvik, 1999). Em áreas costeiras, dependendo do grau de contaminação, os valores ficam entre 100 - 700 ng L^{-1} (Fernandes *et al.*, 1997) e podem atingir picos de 4.000 a 30.000 ng L^{-1} (Witt, 1995; Law *et al.*, 1997; Patin, 1999; Maskaoui *et al.*, 2002; Zhou e Maskaoui, 2003).

Infelizmente, não existem dados publicados sobre a distribuição de HPAs individuais em amostras de água de regiões marinhas brasileiras. Os poucos estudos são de circulação restrita e não estão disponíveis ao acesso e/ou citação.

Não foi possível determinar as fontes e/ou os processos que influenciam a distribuição vertical ou horizontal dos HPAs nas águas. A distribuição dos HPAs na região é

aparentemente aleatória e não ocorrem indícios que permitam identificar a influência da atividade de exploração local nos níveis de HPAs.

O trabalho de Buchman (1999), que compilou para a USEPA (United States Environmental Protection Agency) os dados de diversos estudos de toxicidade de HPAs e metais, considera a concentração de 300 ng L⁻¹ de HPAs em amostras de água do mar como limítrofe para geração de efeitos toxicológicos agudos na biota. Segundo este critério, conclui-se que, à exceção de poucas amostras (2 coletadas na segunda campanha, 3 na terceira e nenhuma na última amostragem) os teores encontrados não influenciam de forma significativa o desenvolvimento da biota local.

Comparando-se as concentrações de HPAs da última campanha (dezembro de 2003) realizada na malha de monitoramento com aquelas obtidas na mesma época, para a malha amostral de caracterização ambiental da Bacia

do Ceará (relatório Cenpes/Petrobras, em preparação), cuja abrangência é regional, verifica-se que há grande similaridade entre os conjuntos de dados (Figura 3). A ausência de diferença entre as duas malhas amostrais é confirmada pelo teste estatístico de Mann-Whitney a $p < 0,05$ e corrobora a conclusão de que não foram detectadas alterações da qualidade ambiental na área sob influência direta das atividades de produção de petróleo na Bacia do Ceará. Por fim, as concentrações de HPAs obtidas em dezembro de 2003 (mínima inferior a 1 ng L⁻¹ e máxima igual a 30 ng L⁻¹) podem ser tomadas como valores de basais de referência em escala local e regional.

Hidrocarbonetos Alifáticos

A mesma metodologia (CG/DIC) foi utilizada na determinação dos hidrocarbonetos alifáticos em todas as campanhas. Contudo na primeira, em dezembro de 2001, só foi calculada a concentração do somatório dos

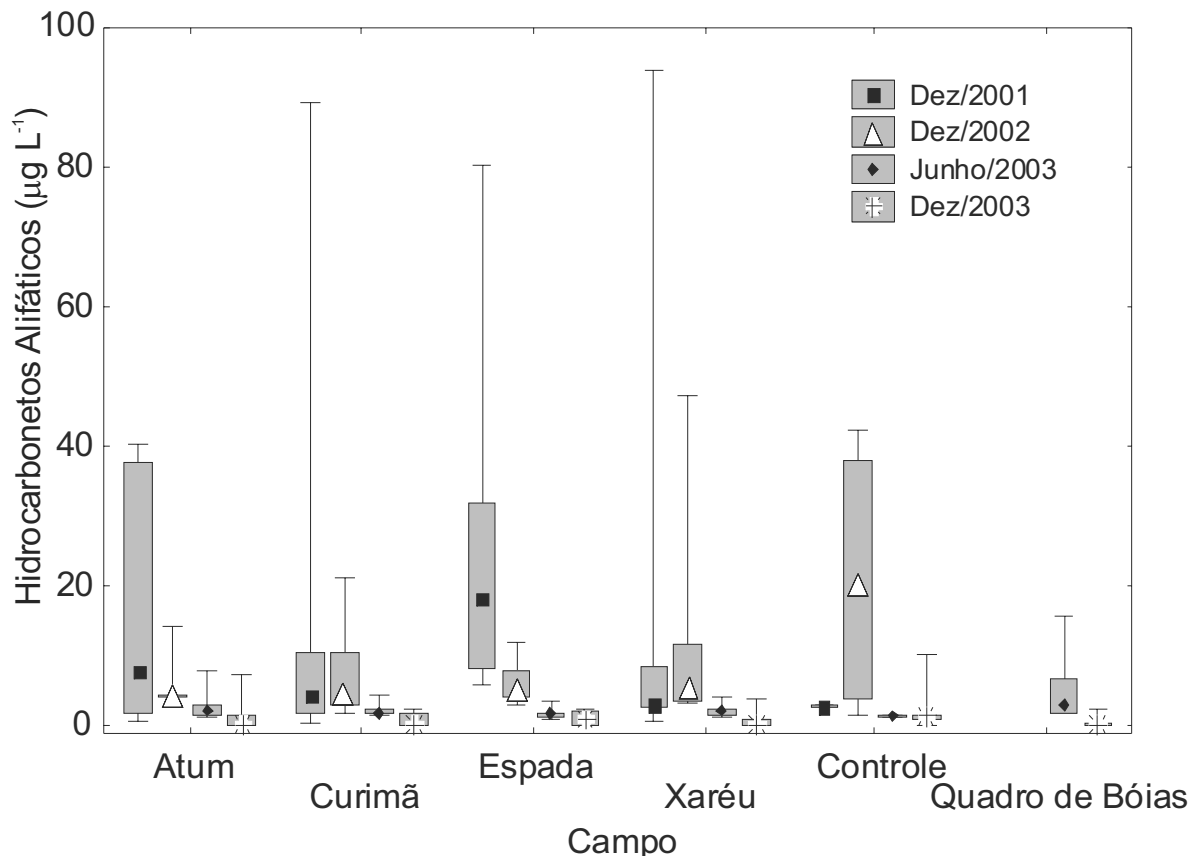


Figura 4: Hidrocarbonetos Alifáticos Totais para os campos da Bacia do Ceará nas quatro campanhas. Valores representam a mediana (símbolo), quartis (caixa) e faixa de variação (linhas).

hidrocarbonetos alifáticos, enquanto nas demais campanhas foram incluídas informações sobre a MCNR e os n-alcenos individuais.

Na campanha 1, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (soma das frações resolvida e não-resolvida) foram elevadas (valores entre 10 e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$) em 7 das 26 amostras analisadas. Como para os HPAs, a partir da 2ª campanha (dezembro de 2002 – mediana dos alifáticos totais igual a 4,99 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máximo 47,4 $\mu\text{g L}^{-1}$) há tendência de decréscimo nas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos. Na 3ª campanha (junho de 2003), os valores foram ainda menores, com mediana de 1,89 e máximo de 15,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4). Por fim, na 4ª campanha (dezembro de 2003), as concentrações de alifáticos ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia utilizada (0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$) em cerca de metade das 42 amostras analisadas.

A redução nas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos ao longo do monitoramento é semelhante àquela observada para os aromáticos. Isto confirma a hipótese formulada acima de que o decréscimo de concentrações resulta da melhoria nas condições gerais de coleta e manuseio das amostras, em função da troca de embarcação usada no trabalho de campo.

A fim de se eliminar a influência dos valores extremos, possivelmente decorrentes de contaminação, serão utilizadas na discussão a seguir as medianas das concentrações para o conjunto de dados levantados (110 amostras com resultados válidos). As medianas das concentrações de alifáticos totais em cada plataforma monitorada (entre 1,45 e 2,69 $\mu\text{g L}^{-1}$; Tabela 2) são baixas. A comparação destas medianas com dados de literatura (Burns e Codi, 1999; Cincinelli *et al.*, 2001; Reddy e Quinn, 2001) mostra que a área monitorada na Baía do Ceará encontra-se isenta da contaminação por hidrocarbonetos alifáticos.

A MCNR, que é um indicador eficiente da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo (Aboul-Kassim e Simoneit, 1996; Wang *et al.*, 1999a; Readman *et al.*, 2002), foi quantificada em um número reduzido de amostras, pois foi detectada em menos de 40 % das amostras das campanhas 2, 3 e 4. De uma forma geral, nas campanhas 2 e 3 a MCNR foi a principal fração dos alifáticos totais nas amostras com concentrações elevadas, as quais poderiam ser consideradas como advindas da contaminação durante a coleta (ver discussão anterior). Na campanha 4, as amostras que apresentam MCNR mensurável foram principalmente as coletadas em superfície e, mesmo nestas, as concentrações foram baixas (inferiores a 2-3 $\mu\text{g L}^{-1}$), com exceção das amostras 500 J - superfície em Atum (5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) e controle, coletada no fundo (9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$). Bouloubassi e Saliot (1993) sugerem que a MCNR quando aparece em baixas concentrações em amostras ambientais pode decorrer da degradação de matéria orgânica natural – e não, necessariamente, de hidrocarbonetos petrogênicos. Esta hipótese, no entanto, necessita de confirmação através de estudos mais detalhados, os quais estavam além do escopo do presente trabalho.

Também as concentrações de n-alcenos individuais foram mais altas nas amostras das primeiras campanhas. Como já mencionado, possíveis problemas na coleta são a causa mais provável desse resultado, uma vez que na última campanha as concentrações de n-alcenos individuais foram, no geral, inferiores aos limites de detecção da metodologia.

CONCLUSÕES

O trabalho realizado na Baía do Ceará demonstrou a necessidade de revisão de alguns protocolos adotados em programas de monitoramento da qualidade da água em áreas de produção de petróleo. No decorrer do projeto já se verificou o efeito de melhorias nos procedimentos de coleta e no uso de

técnicas mais robustas para determinação de HPAs.

O manuseio de grandes volumes de amostra a bordo pode ser evitado através da aplicação de técnicas mais modernas de coleta e pré-concentração *in situ*. Estas, além de minorarem os riscos de contaminação e perda de analito, permitem o processamento de volumes grandes o suficiente para fácil detecção de componentes das frações alifáticas e aromáticas utilizados no cálculo de índices indicativos de origem. É aconselhável, também, que se incluam os HPAs alquilados nos monitoramentos e caracterizações ambientais de áreas sujeitas às atividades petrolíferas, uma vez que são marcadores apropriados da presença de óleos.

A despeito dos problemas levantados, foi possível obter um conjunto de dados para hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos inédito na região. As concentrações medianas de

alifáticos totais (1,45 a 2,38 $\mu\text{g L}^{-1}$) e do somatório dos 16 HPAs USEPA (1 - 14,5 ng L^{-1}) podem ser consideradas como representativas de um nível basal de referência para a região.

A comparação estatística dos dados do monitoramento com aqueles obtidos na caracterização da Bacia de Ceará, de escopo mais amplo, produziu resultados que reforçam a conclusão de que não há indicativos de alterações da qualidade das águas na área sob influência direta das atividades de produção de petróleo nesta bacia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos os pesquisadores, alunos e técnicos do LABMAN e LaGOM que participaram das diversas etapas do monitoramento, e ao AMA/CENPES/Petrobras pela agilidade na liberação dos dados para publicação.

BIBLIOGRAFIA

- ABOUL-KASSIM, T.A.T., SIMONEIT, B.R.T. (1996) Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Mar. Chem.*, 54: 135-158
- BÍCEGO, M.C., ZANARDI-LAMARDO, E., TANIGUCHI, S., WEBER, R.R. (2002) Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 1166-1169
- BOULOUBASSI, I., FILLAUX, J., SALIOT, A. (2001) Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, East China Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 42: 1335-1346
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. (1993) Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) *Oceanol. Acta*, 16: 145-161.
- BUCHMAN, M.F. (1999) NOAA Screening Quick Reference. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, 12p.
- BURNS, K.A., CODI, S. (1999) Non-volatile hydrocarbon chemistry studies around a production platform on Australia's Northwest Shelf. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49: 853-876
- CINCINELLI, A., STORTINI, A.M., PERGINI, M., CHECCHINI, L., LEPRI, L. (2001) Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn - Tyrrhenian Sea. *Mar. Chem.*, 76: 77-98

- DACHS, J., BAYONA, J. M., FILLAUX, J., SALIOT, A., ALBAIGES, J. (1999) Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Mar. Chem.*, 65: 195-210
- DOMENICO, L.D., CRISAFI, E., MAGAZÙ, G., PUGLISI, A., ROSA, A.L. (1994) Monitoring of petroleum hydrocarbon pollution in surface waters by direct comparison of fluorescence spectroscopy and remote sensing techniques. *Mar. Poll. Bull.*, 28: 587-591
- EL SAMRA, M.I., AMARA, H.I., SHUMBO, F. (1986) Dissolved petroleum hydrocarbon in the Northwestern Arabian Gulf. *Mar. Poll. Bull.*, 17: 65-68
- FERNANDES, M.B., SICRE, M.-A., BOIREAU, A., TRONCZYNSKI, J. (1997) Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) Distributions in the Seine River and its Estuary. *Mar. Poll. Bull.*:34: 857-867
- GEOMAP/FUNDESPA (1994) Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos, RJ - Relatório Final. São Paulo, 255p.
- GESAMP (1993) Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Report and Studies n.50, 180p.
- HUNT, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, Nova Iorque, 743p.
- KALF, D.F., CROMMENTUIJN, T., PLASSCHE, E.J.V.D. (1997) Environmental Quality Objectives for 10 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, 36: 89-97
- Law, R.J. (1981) Hydrocarbon concentrations in water and sediments from UK marine waters, determined by fluorescence spectroscopy. *Mar. Poll. Bull.*, 12: 153-157
- LAW, R.J., DAWES, V.J., WOODHEAD, R.J., MATTHIESSEN, P. (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Mar. Poll. Bull.*, 34: 306-322
- LIPIATOU, E., MARTYM, C., SALIOT, A. (1993) Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 44: 43-54
- MASKAOUI, K., ZHOU, J.L., HONG, H.S., ZHANG, Z.L. (2002) Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen Sea, China. *Environ. Poll.*, 118: 109-122
- NRC (2003) *Oil in the Sea - inputs, fates and effects*. National Academy Press, Washington, 265p.
- PATIN, S. (1999) *Environmental impact of the offshore oil and gas industry*. EcoMonitor Publishing, New York, 425p.
- PETROBRAS (2001) *Caracterização ambiental para complementação do Estudo de Viabilidade Ambiental da Unidade Estacionária de Produção Espadarte FPSO, Campo de Espadarte - Bacia de Campos*. Rio de Janeiro, 99p.
- READMAN, J.W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.-P., CATINNI, C., MEE, L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 48-62
- REDDY, C.M., QUINN, J.G. (2001) The North Cape oil spill: hydrocarbons in Rhode Island coastal waters and Point Judith Pool. *Mar. Environ. Res.*, 52: 445-461
- RUSSEL, M., WEBSTER, L., WALSHMAN, P., PACKER, G., DALGARNO, E.J., MCINTOSH, E.D., MOFFAT, G.F. (2005) The effect of oil exploration and production in Flandern Ground: Composition and concentration of hydrocarbons in sediment samples

- collected during 2001 and their comparison with sediment samples collected in 1989. *Mar. Poll. Bull.*, 50: 638-651
- SAUER, T.C., BOEHM, P.D. (1995) Hydrocarbon chemistry analytical methods for oil spill assessments. MSRC Technical Report Series 95-032, Washington, D.C., 114p.
- UNEP/IOC/IAEA (1992) Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies n.20. UNEP, Monaco, 75p.
- UNESCO (1984) Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and beaches. IOC - Intergovernmental Oceanographic Commission, 34p.
- UTVIK, T.I.R. (1999) Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere*, 39: 2593-2606
- WANG, P.F., MARTIN, J.-M., MORRISON, G. (1999a) Water quality and eutrophication in Tampa Bay, Florida. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49: 1-20
- WANG, Z., FINGAS, M., PAGE, D.S. (1999b) Oil Spill Identification. *J. Chromatogr. A*, 843: 369-411
- WITT, G. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar. Poll. Bull.*, 31: 237-248
- WITT, G. (2002) Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, 79: 49-66
- YUNKER, M.B., BACKUS, S.M., GRAF PANNATIER, E., JEFFRIES, D.S., MACDONALD, R. W. (2002) Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 55: 1-31
- ZANARDI, E., BICEGO, M.C., WEBER, R.R. (1999) Dissolved/dispersed Petroleum Aromatic Hydrocarbons in the São

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: ngela@rdc.puc-rio.br.