

# 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível fóssil de grande significado para a economia mundial, que também representa um problema devido à sua freqüente introdução no meio ambiente, não apenas pelas atividades de transporte deste combustível como também pela sua larga utilização industrial. Por este motivo, a contaminação do solo por petróleo tem merecido pesquisas extensas nos últimos anos. Paralelamente, técnicas analíticas para determinação do grau dessa contaminação estão sendo cada vez mais aprimoradas tanto para uso nos programas de monitoramento químicos para a avaliação dos impactos de petróleo ao ambiente quanto para avaliar a eficiência de novas tecnologias para a remediação das áreas atingidas.

Segundo Patin (1982), o petróleo e seus derivados estão entre os principais poluentes do ambiente, juntamente com os metais pesados, organoclorados e compostos altamente voláteis. Razões estas devido a intensa utilização do ambiente marinho pela indústria petrolífera seja pela produção *offshore* ou pelo transporte marítimo de óleo cru e derivados. Os vazamentos considerados normais no processo de transporte marítimo representam cerca de 98% das perdas totais de petróleo e derivados, enquanto que as perdas acidentais correspondem aos 2% restantes. A liberação acidental de óleo por petroleiros contribui com o lançamento de, aproximadamente, 400.000 toneladas/ano, sendo que cerca de 70% dos casos ocorrem durante as operações de carga e descarga dos navios nos portos e terminais petrolíferos (IPIECA, *apud* CETESB, 2001).

De acordo com a freqüência de entrada os vazamentos podem ser classificados como problemas agudos ou crônicos. Os problemas agudos referem-se aos vazamentos e derrames de navios petroleiros e as atividades clandestinas de lavagens dos tanques dos mesmos. Os crônicos são aqueles gerados pela introdução contínua de hidrocarbonetos, através de pequenos vazamentos provenientes de operações de navios e plataformas ou a introdução constante de dejetos urbanos e industriais. Os problemas acidentais, embora em

menor escala, não são de menor importância, uma vez que seus efeitos são de grande envergadura (Kennish, 1997).

Segundo Kennish (1997), esses acidentes, que acarretam em vazamentos de elevados volumes de petróleo no mar, causam diversos impactos na flora e na fauna por ação física (abafamento, redução da luminosidade); ambiental (altera pH, diminui o oxigênio dissolvido, diminuição do alimento disponível); e tóxicas.

O principal responsável por essas conseqüências danosas à saúde ambiental são os hidrocarbonetos, que de acordo com Zíllio e Pinto (2002), o petróleo brasileiro está agrupado em dois conjuntos distintos. O primeiro grupo são petróleos com teor de hidrocarbonetos saturados acima de 55%, e apresentam valores de °API superiores a 29. O segundo são óleos com °API inferior a 29 e possuem uma composição onde os saturados estão abaixo de 55%, e ambos os teores de aromáticos e polares estão abaixo de 35%. Entre os hidrocarbonetos do petróleo, de um modo geral, a toxicidade dos compostos mais pesados é maior. Entretanto, na água, os efeitos tóxicos serão maiores com os componentes mais leves, como parafinas de C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> pelo fato de serem mais solúveis. De modo geral pode-se definir que os óleos leves (refinados ou não) tem principalmente o efeito químico sobre as comunidades biológicas, enquanto que óleos pesados tem efeitos físicos sobre as mesmas (Milanelli, 1994).

Além do impacto a saúde ambiental, os derrames de óleo podem ter um sério impacto econômico nas atividades costeiras e exploração dos recursos do mar. Quanto às atividades pesqueiras comerciais, sabe-se que um derrame de petróleo pode contaminar equipamentos de pesca e instalações de maricultura. As populações de peixes adultos raramente são afetadas devido à grande mobilidade dos mesmos. A contaminação destas áreas leva à insatisfação do público pela interferência nas atividades recreacionais, tais como natação, pesca, mergulho e navegação. Algumas indústrias precisam de suprimento de água do mar para suas operações normais e podem ser afetadas por estes derrames.

A Tabela 1 apresenta algumas ocorrências de derramamentos de óleo no mar do Brasil entre 1978 a 2002.

Tabela 1. Principais vazamentos de óleo no litoral brasileiro 1978 – 2002 (adaptado de Portes, 2002).

Fonte	Data	Local	Vol. Vazado (m <sup>3</sup> )
N/T Brazilian Marina	Jan/1978	São Sebastião (SP)	6.000
Oleoduto S. Sebastião-Cubatão	Nov/1983	Bertioga (SP)	2.500
Barcaça abastecedora	Set/1984	Santos (SP)	450
N/T Marina	Mar/1985	São Sebastião (SP)	2.000
Oleoduto S. Sebastião-Cubatão	Mai/1988	São Sebastião (SP)	1.000
Oleoduto S. Sebastião-Cubatão	Ago/1989	São Sebastião (SP)	350
N/T Penelope	Mai/1991	São Sebastião (SP)	280
N/T* Theomana	Set/1991	Bacia de Campos (RJ)	2.150
Oleoduto S. Sebastião-Cubatão	Mai/1994	São Sebastião (SP)	2.700
Duto da Petrobras (DSTE-Ilha D'Água)	Mar/1997	Baía de Guanabara(RJ)	2800
N/M Smyrni	Jul/1998	Santos (SP)	40
N/T Maruim	Ago/1998	São Sebastião (SP)	15
Baía de Guanabara	Jan/2000	Baía da Guanabara (RJ)	1.292
Baía de Guanabara	Jun/2000	Baía de Guanabara (RJ)	392.000
Costa do Ceará	Ago/2000	Estado do Ceará (CE)	100.000
Refinaria Presidente Getúlio Vargas	Jul/2000	Sul do Brasil	4,24 x 10 <sup>9</sup>
N/T Vergina II	Nov/2000	São Sebastião (SP)	91,57
Oceano Atlântico – Serra do Mar	Fev/2001	Curitiba (PR)	5,28 x 10 <sup>7</sup>
Plataforma P 36	Mar/2001	Bacia de Campos (RJ)	1.500
Transatlântico inglês Caronia	Fev/2002	Baía de Guanabara (RJ)	50
N/T Brotas	Mai/2002	Baía de Guanabara (RJ)	16

\*N/T: Navio Tanque

Segundo o TPH Criteria Working Group (1998), um dos parâmetros frequentemente usado para a avaliação de uma contaminação proveniente de um vazamento de petróleo, é o “*Total Petroleum Hydrocarbon*”, denominado TPH, que fornece informações sobre a concentração dos hidrocarbonetos totais presentes em determinada amostra.

A definição proposta para TPH, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, USEPA (2001), emprega dois conceitos. Um deles é o uso do fracionamento como uma alternativa para medir os constituintes da mistura de petróleo, dessa forma, tudo que for medido é somado e daí se tem o dado TPH. O outro conceito sugere que TPH são todos os hidrocarbonetos que foram extraídos de uma amostra e detectados por uma técnica particular.

Devido à existência de muitas substâncias químicas presentes no petróleo e seus derivados, não é prático medir cada uma dessas substâncias separadamente para efeito de monitoramento do progresso da remediação de

uma área contaminada. Torna-se muito mais útil medir a concentração total de TPH nessa área.

O TPH Criteria Working Group (1998), sugere que a resposta de TPH não pode ser usada para estimar quantitativamente o risco à saúde. As mesmas concentrações de TPH podem representar composições muito diferentes e conseqüentemente riscos diferentes à saúde humana e ao ambiente. Pois, como foi visto anteriormente, TPH é a soma de todos os hidrocarbonetos presentes na amostra. Ou seja, com a resposta TPH tem-se a soma da concentração de todos os hidrocarbonetos presentes na amostra e não a concentração de cada classe de hidrocarbonetos. Se os dados de TPH indicarem que pode haver uma contaminação significativa do ambiente, outras análises devem ser realizadas de modo que o dano possa ser quantitativamente avaliado. O TPH Criteria Working Group (1998) considera TPH como sendo uma ferramenta de baixo custo e que pode ser usada para três finalidades: (i) identificação de uma contaminação; (ii) avaliação do grau de contaminação; e (iii) avaliação do progresso de uma remediação.

Entre as técnicas geralmente empregadas na avaliação de TPH destaca-se a Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier - FT/IR. Porém, o TPH Criteria Working Group sugere que, embora usada rotineiramente para medidas quantitativas, esta técnica não se constitui no método mais eficiente e de baixo custo para tal análise, pois requer operador especializado, instalações adequadas para o equipamento além de seu alto custo.

Por outro lado, o constante emprego desta técnica criou muitas aplicações quantitativas para a espectrometria de infravermelho no monitoramento ambiental, no controle de qualidade e na análise de processos. Muitos deles são usados em laboratórios de Química onde geram aplicações para a composição de produtos e monitoramento de processos. Porém, devido a sua complexidade, custo e exigências ambientais, é improvável mover um espectrômetro FT/IR para fora do laboratório. Neste caso, seria mais prático fazer a medida no próprio local, com um equipamento robusto e específico.

Para medidas de TPH no campo, são utilizados kits de diluição de amostra e instrumentos portáteis de infravermelho. Estes últimos apresentam algumas limitações, tais como a confiabilidade da faixa de trabalho, limite de detecção ou até mesmo a utilização do solvente adequado (Wilks Enterprise, 1995). Por isso, torna-se necessário o uso de um equipamento robusto, que possa gerar uma resposta com rapidez e com confiabilidade.

Visando eliminar esta lacuna, o presente trabalho procura implementar uma metodologia para análises de TPH no equipamento denominado Infracal TOG/TPH através da otimização do método de determinação estabelecido pela USEPA (USEPA Method 418.1).

Este estudo também se propõe a avaliar alguns parâmetros de desempenho da metodologia determinação de TPH por de detecção no infravermelho usando o infracal TOG/TPH e aplicar a metodologia otimizada em amostras de areia contaminadas com petróleo, gerando como produto final, um protocolo analítico para determinação de TPH em amostras de areia contaminada com petróleo. Adicionalmente, o estudo visou à implantação de um sistema de garantia da qualidade do Laboratório de Estudos Ambientais (LEA/PUC-Rio), verificando sua capacidade de atender aos requisitos essenciais, considerando sua estrutura organizacional, a capacidade técnica e conscientização do pessoal, os materiais e instrumentos disponíveis.

## **1.1. DESCRIÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

A presente dissertação é composta por seis capítulos.

No capítulo 2 define-se o termo TCH (Conteúdo Total de Hidrocarbonetos), usado por muito tempo no passado para a avaliação do grau de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo. Este capítulo traz também a definição de TPH (Hidrocarbonetos de Petróleo Total), além de uma breve revisão das principais técnicas de medida de TPH, um estudo da técnica de determinação de TPH por espectrometria na região do infravermelho e uma revisão sobre o método USEPA 418.1, de determinação de TPH por infravermelho.

No capítulo 3, é apresentado a confiabilidade metrológica em laboratório de ensaio, que envolve sistema da qualidade e validação de metodologias analíticas, com alguns parâmetros para a avaliação de desempenho do método e as possíveis fontes de erro.

No capítulo 4 são apresentados todos os materiais utilizados nos experimentos, como por exemplo, amostras e reagentes e todo o procedimento experimental deste trabalho.

No Capítulo 5 estão apresentados os resultados dos ensaios de otimização do método USEPA 418.1, que envolve modificações na massa de amostras e volume de solvente e suas discussões. Além dos resultados de avaliação do desempenho do método USEPA 418.1 modificado nesta pesquisa, bem como discussões.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões deste estudo.

No anexo I estão disponíveis todos os dados brutos usados para o tratamento estatístico nas determinações dos parâmetros para a avaliação do desempenho do método USEPA 418.1 modificado.