



GERAÇÃO DE METANO (CH_4) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PROVENIENTES DA BIODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO NA FORMAÇÃO PIRAMBÓIA, BACIA DO PARANÁ

Maria R. Pelissari¹(IC); Nazaré S. Almeida¹(D); Henrique O. Sawakuchi²; Dailson J. Bertassoli Junior¹ (D);
André O. Sawakuchi.¹

1 - Universidade de São Paulo - USP, São Paulo - SP, maria.pelissari@usp.br; 2- Centro de Energia Nuclear na
Agricultura, Universidade de São Paulo - USP, Piracicaba - SP.

Resumo: O sistema petrolífero Irati-Pirambóia, na Bacia do Paraná, com acumulações e ocorrências superficiais de petróleo pesado nos arenitos fluvio-eólicos da Formação Pirambóia, representa um interessante caso para o estudo de processos de biodegradação de petróleo e consequente geração de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Acumulações de CH_4 podem constituir reservas de gás natural e fontes naturais de gases de efeito estufa. O principal objetivo deste projeto é realizar a quantificação de possíveis fluxos de CH_4 e CO_2 para a atmosfera, provenientes da Formação Pirambóia, investigando processos de biodegradação de óleo na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo.

Palavras-chave: ARENITOS ASFÁLTICOS; BIODEGRADAÇÃO; METANO; FORMAÇÃO PIRAMBÓIA.

GENERATION OF METHANE (CH_4) AND CARBON DIOXIDE (CO_2) FROM PETROLEUM BIODEGRADATION IN THE PIRAMBOIA FORMATION, PARANÁ BASIN

Abstract: Measure and characterization of possible flows of CH_4 and CO_2 to the atmosphere, from the biodegradation of accumulated oil in the Pirambóia Formation.

Keywords: Tar sandstones; Biodegradation; Methane; Pirambóia Formation.

Introdução

O presente projeto tem como foco a Formação Pirambóia (Soares, 1975) na borda leste da Bacia do Paraná. A litologia predominante desta unidade estratigráfica é arenitos finos bem selecionados, com estratificações cruzadas e estratificações plano-paralelas, interpretados como fácies de dunas e interdunas formadas em sistema deposicional eólico úmido (Caetano-Chang, 1997, 2002). Como peculiaridade de tais arenitos em afloramentos da borda leste da bacia no Estado de São Paulo, destaca-se a concentração de hidrocarbonetos pesados, provenientes de folhelhos pirobetuminosos da Formação Irati, estratigraficamente inferior (Thomaz Filho, 1982). Assim, a Formação Pirambóia caracteriza-se como reservatório do sistema petrolífero Irati-Pirambóia, com acumulação de petróleo pesado, estimado em cerca de 5,7 milhões de barris de petróleo na região de Anhembi (SP) (Thomaz Filho, 1982), considerando um teor médio de 5,5% de petróleo em peso (Grossi Sad & Saraiva, 1981). Este petróleo seria imaturo, com altos teores de enxofre (2 a 3% em peso) e de alta viscosidade (5° API) (Thomaz Filho, 1982).

O metano (CH_4) em bacias sedimentares pode ser originário de processos termogênicos ou biogênicos (Kotelnikova, 2002). O metano termogênico, resultante da produção química termocatalítica, origina-se da alteração térmica da matéria orgânica disseminada nas rochas sedimentares (querogênio), sob temperaturas acima de 120°C (Hunt, 1995). O metano é o produto final desta alteração térmica. Por outro lado, a produção microbial o CH_4 resulta da biodegradação anaeróbica de compostos orgânicos e ocorre em temperaturas abaixo de 80°C .

Os hidrocarbonetos pesados disseminados nos arenitos da Formação Pirambóia são indicativos de fortes processos de biodegradação (Cabral, 2006). Hidrocarbonetos líquidos podem constituir substrato para a geração de gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) como produto final da biodegradação por micróbios anaeróbios, as *Archaeas*. A geração destes gases pode contribuir positivamente para o aumento dos gases efeitos estufa na atmosfera. Dessa forma, o principal objetivo deste projeto é quantificar e caracterizar a geração de metano biogênico a partir da biodegradação de petróleo, usando o sistema petrolífero Irati-Pirambóia como estudo de caso. A quantificação do fluxo desses gases para atmosfera visa entender o papel da biodegradação de petróleo no *budget* de gases efeito estufa, em escala local.

Experimental

Coleta de amostras de rocha e gases in situ

Foi realizada coleta de gases *in situ* com câmara em superfície na área de estudo da Formação Pirambóia no Estado de São Paulo, bem como de amostras do arenito asfáltico para experimentos laboratoriais de incubação e geração de metano e dióxido de carbono.

Experimentos de incubação para produção de CH_4

Uma vez coletadas as amostras, foi feita a separação faciológica e seleção para preparação dos experimentos de incubação. Assim, as amostras foram desagregadas com auxílio de moinho de ágata e almofariz. As amostras desagregadas foram inseridas em *vials* esterilizados (100 ml), conforme Fig. 1, para incubações em triplicatas de 15g em cada recipiente. Cada amostra é tratada em experimentos sob condições seca e úmida, sendo a última feita com 20mL de água deionizada. Os *vials* foram selados, evacuados e preenchidos com atmosfera de nitrogênio 5.0 (de alta pureza de 99,999 %) sob pressão de 1 atm para a simulação de condições anóxicas, favoráveis ao desenvolvimento de micro-organismos anaeróbios.

Medidas da concentração de CH_4 e CO_2

Os métodos analíticos de estudo são baseados em medidas das concentrações de CH_4 e CO_2 ao longo do tempo, de forma a se acompanhar o ritmo de produção metanogênica. O monitoramento de concentração dos gases (CH_4 e CO_2) ao longo do experimento foi determinado por cromatografia gasosa com detector FID (Thermo Scientific, Trace 1310).

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos indicam valores com crescimento aproximadamente linear para as concentrações de CH_4 e CO_2 ao longo do tempo, como esperado, conforme pode-se observar na Tabela 1 e nos gráficos de concentração de CH_4 e CO_2 da Figura 2. É notável a influência da água no processo de produção de CH_4 e CO_2 , uma vez que os valores medidos são maiores para as amostras incubadas na presença de água, se comparados às amostras secas. Tais resultados podem ser associados à intensificação da atividade microbial sob condições de saturação em água (abaixo do nível freático), já que água tem papel fundamental para aumento da comunidade de archaea, pois facilita o acesso a nutrientes necessários ao metabolismo destes microrganismos.

Tabela 1. Concentrações de CH₄ e CO₂ obtidas em três intervalos de tempo, com respectivos coeficientes de determinação (R²). T0 corresponde à concentrações medidas no momento de fechamento dos vials, t1 após um dia e t2 após três dias de incubação.

Amostra		t0 (R ² = 0,9999)		t0 (R ² = 0,9999)		t1 (R ² = 0,9997)		t1 (R ² = 0,9997)		t2 (R ² = 0,9998)		t2 (R ² = 0,9998)	
		CH ₄		CO ₂		CH ₄		CO ₂		CH ₄		CO ₂	
		concent. ppm	Média ppm	concent. ppm	Média ppm	concent. ppm	Média ppm	concent. ppm	Média ppm	concent. ppm	Média ppm	concent. ppm	Média ppm
MPA seca	1	0,0000	0,0000	4,5321	4,6254	0,0000	0,0000	8,7831	8,0009	0,0000	0,0000	11,3067	11,1776
	2	0,0000		4,9794		0,0000		8,4815		0,0000		12,6172	
	3	0,0000		4,3648		0,0000		6,7381		0,0000		9,6088	
MPB seca	1	0,0000	0,0000	25,1058	24,8764	0,0000	0,0000	40,9916	39,9303	0,0654	0,0218	59,4361	56,9006
	2	0,0000		24,1172		0,0000		38,0442		0,0000		53,9366	
	3	0,0000		25,4063		0,0000		40,7551		0,0000		57,3292	
MPC seca	1	0,0000	0,0000	26,4474	26,2915	0,0000	0,0887	34,4309	35,1362	0,1412	0,1523	40,6965	41,9443
	2	0,0000		25,8104		0,1189		35,8292		0,1679		44,4315	
	3	0,0000		26,6167		0,1472		35,1486		0,1479		40,7049	
MPA hum.	1	0,0000	0,0000	94,7068	111,0824	0,1386	0,1343	209,6266	231,5485	0,2115	0,2041	575,6094	606,0582
	2	0,0000		125,9131		0,1316		246,8055		0,2020		621,2342	
	3	0,0000		112,6272		0,1326		238,2134		0,1987		621,3310	
MPB hum	1	0,0000	0,0000	202,3157	180,9926	0,0000	0,0000	449,9733	437,1003	0,3082	0,3311	798,0316	799,5031
	2	0,0000		177,1761		0,0000		439,5597		0,3173		817,7205	
	3	0,0000		163,4860		0,0000		421,7679		0,3677		782,7572	
MPC hum	1	0,0000	0,0000	223,4560	242,7489	0,0000	0,0000	430,3373	470,8523	0,1909	0,2226	669,4232	734,1870
	2	0,0000		269,9308		0,0000		524,5390		0,2397		786,6273	
	3	0,0000		234,8598		0,0000		457,6806		0,2373		746,5104	

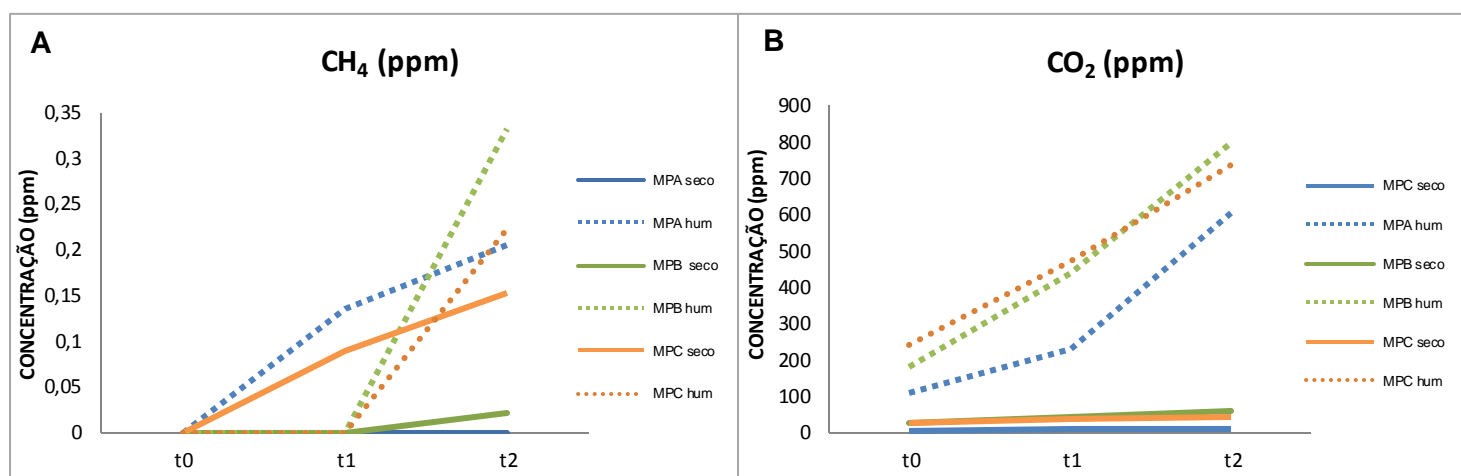


Figura 2. Concentrações (ppm) de CH₄ (A) e CO₂ (B) medidas nos experimentos de incubação, sob condições seca e úmida. Notar que estes valores representam a concentração obtida em cada 3ml de amostra analisada do *headspace* do vial. t0 corresponde ao início do experimento e t1 e t2 a um e dois dias de incubação das amostras.



Figura 1. Amostras acondicionadas em vials lacrados e com atmosfera de nitrogênio (N₂).

Conclusões

Os aumento linear de concentração de CH₄ e CO₂ indica geração biogênica de ambos os gases, a partir da biodegradação do petróleo presente na Formação Pirambóia. A água exerce fator preponderante na biodegradação e provoca aumento significativo na taxa de produção de CH₄ e CO₂. As próximas etapas do trabalho serão quantificar a produção de CH₄ e CO₂ em intervalos de tempo mais longos e investigar a composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) do CH₄ e CO₂ gerado pela biodegradação de petróleo na Formação Pirambóia.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Geologia do Petróleo e Meio Ambiente (PFRH-241) da Petrobrás, pela concessão de bolsa de Graduação concedida e auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento desse projeto, e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) pela disponibilidade de uso de equipamentos de coleta de gases e infraestrutura analítica.

Referências Bibliográficas

- Hunt, J. M. (1996). Petroleum Geochemistry and Geology. Ed. W. H. Freeman. 2nd edição. 743p.
- Kotelnikova S. (2002). Microbial production and oxidation of methane in the deep subsurface. Earth Science Review, 58/3, 367-395.
- Soares, P.C. (1975). Divisão estratigráfica do Mesozóico do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, v. 5, 229-25.
- Thomaz Filho, A. (1982). Ocorrência de arenito betuminoso em Anhembi (SP) - cubagem e condicionamento geológico. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador, Anais 5, 2344-2348.
- Thomaz Filho, A.; Mizusaki, A.M.P.; Antonioli, L. (2008). Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. Marine and Petroleum Geology, 25, 143-151.
- Thomaz Filho, A. Mizusaki, A. M. P. Antonioli, L. (2008). Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. Revista Brasileira de Geociências, 38(2 - suplemento), 128-137.