



GERAÇÃO DE METANO (CH₄) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) 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 (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Acumulações de CH₄ 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 CH₄ e CO₂ 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 (CH₄) AND CARBON DIOXIDE (CO₂) FROM PETROLEUM BIODEGRADATION IN THE PIRAMBOIA FORMATION, PARANÁ BASIN

Abstract: *Measure and characterization of possible flows of CH₄ and CO₂ 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 à 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)	
		CH4		CO2		CH4		CO2		CH4		CO2	
		concent. ppm	Média ppm										
MPA seca	1	0,0000		4,5321		0,0000		8,7831		0,0000		11,3067	
	2	0,0000	0,0000	4,9794	4,6254	0,0000	0,0000	8,4815	8,0009	0,0000	0,0000	12,6172	11,1776
	3	0,0000		4,3648		0,0000		6,7381		0,0000		9,6088	
MPB seca	1	0,0000		25,1058		0,0000		40,9916		0,0654		59,4361	
	2	0,0000	0,0000	24,1172	24,8764	0,0000	0,0000	38,0442	39,9303	0,0000	0,0218	53,9366	56,9006
	3	0,0000		25,4063		0,0000		40,7551		0,0000		57,3292	
MPC seca	1	0,0000		26,4474		0,0000		34,4309		0,1412		40,6965	
	2	0,0000	0,0000	25,8104	26,2915	0,1189	0,0887	35,8292	35,1362	0,1679	0,1523	44,4315	41,9443
	3	0,0000		26,6167		0,1472		35,1486		0,1479		40,7049	
MPA hum.	1	0,0000		94,7068		0,1386		209,6266		0,2115		575,6094	
	2	0,0000	0,0000	125,9131	111,0824	0,1316	0,1343	246,8055	231,5485	0,2020	0,2041	621,2342	606,0582
	3	0,0000		112,6272		0,1326		238,2134		0,1987		621,3310	
MPB hum	1	0,0000		202,3157		0,0000		449,9733		0,3082		798,0316	
	2	0,0000	0,0000	177,1761	180,9926	0,0000	0,0000	439,5597	437,1003	0,3173	0,3311	817,7205	799,5031
	3	0,0000		163,4860		0,0000		421,7679		0,3677		782,7572	
MPC hum	1	0,0000		223,4560		0,0000		430,3373		0,1909		669,4232	
	2	0,0000	0,0000	269,9308	242,7489	0,0000	0,0000	524,5390	470,8523	0,2397	0,2226	786,6273	734,1870
	3	0,0000		234,8598		0,0000		457,6806		0,2373		746,5104	

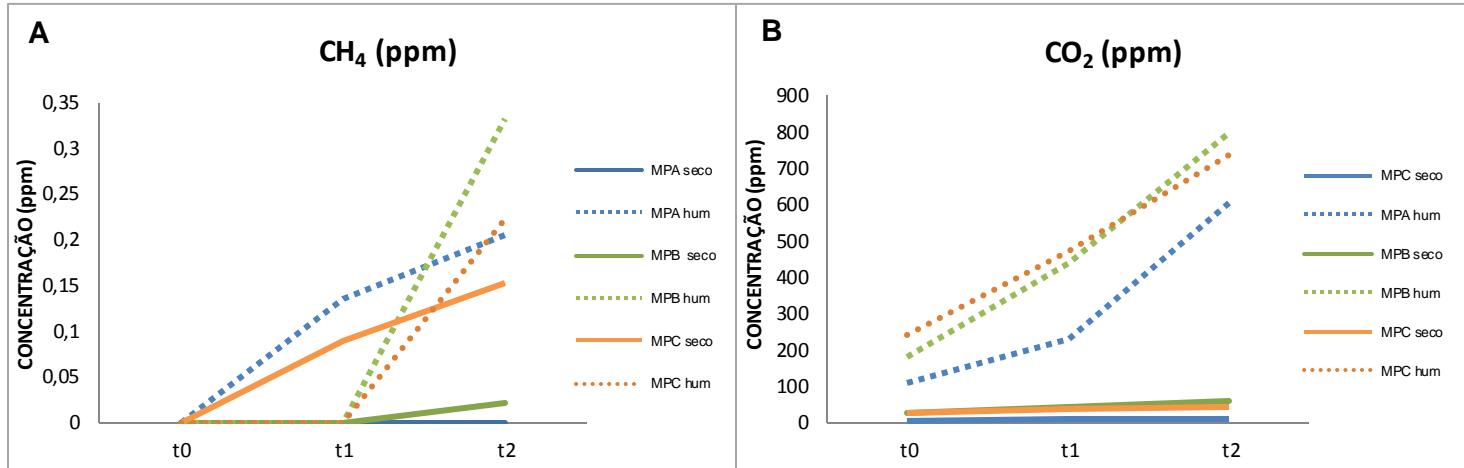


Figura 2. Concentrações (ppm) de CH₄ (A) e CO₂ (B) medidas nos experimentos de incubação, sob condições seca e úmida. Notar que estes valores representam a concentração obtida em cada 3ml de amostra analisada do *headspace* do vial. T0 corresponde ao início do experimento e t1 e t2 a um e dois dias de 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.