

6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs): Geocronologia, Possíveis Fontes e Relação com o Carbono Negro (BC)

6.1. Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), além das fontes petrogênicas, são contaminantes ambientais resultantes processos de combustão incompleta, tanto de biomassa quanto de combustíveis fósseis, assim como o carbono negro (BC).

Os HPAs pirogênicos resultam da combustão incompleta da matéria orgânica em altas temperaturas em curto tempo de duração, e normalmente estão associados à fuligem formada durante o processo de combustão (Burgess *et. al.*, 2003). São caracterizados pela predominância de compostos não substituídos em relação aos seus homólogos alquilados, assim como pela predominância dos compostos de maior peso molecular, de 4-6 anéis. Já os HPAs de origem petrogênica, são formados através da maturação lenta da matéria orgânica, com predominância de compostos com 2-3 anéis (Burgess *et. al.*, 2003; Aboul-Kassim & Simoneit, 2001 apud Oliveira, 2007) e de homólogos alquilados.

Os HPAs são de especial relevância ambiental porque exibem características mutagênicas e carcinogênicas mesmo em concentrações muito baixas (Simpson *et. al.*, 2005). A introdução no ambiente marinho de HPAs originados de atividades antrópicas ocorre através de uma grande variedade de rotas. As principais são as indústrias químicas e refinarias, a produção de petróleo e gás natural, solventes orgânicos – elaboração e uso -, postos de gasolina, processos de combustão estacionária e transporte. (Coelho, 2007).

Os estudos sobre HPAs mostram que quando liberados no meio aquático, estes se associam ao material particulado presente na coluna d'água, ou aderem fortemente ao sedimento, comportamento este decorrente da sua baixa solubilidade em água e natureza hidrofóbica (Means, 1980; Karickhoff and Morris, 1985; Grathwohl, 1990; Tam *et. al.*, 2001). Porém, estudos mais recentes (Gustafsson *et. al.*, 1997; Cornelissen *et. al.*, 2005) têm levantado a hipótese de que a matéria orgânica presente no sedimento é composta por uma fração lábil e uma fração refratária (carbono negro

(BC)), e que esta agiria de forma mais eficaz que a primeira, atuando como um forte adsorvente para compostos hidrofóbicos.

As distribuições e características dos HPAs encontrados nos sedimentos dão informações sobre suas fontes precursoras (Budzinski *et. al.*, 1997; Soclo *et. al.*, 2000). Embora os HPAs sejam poluentes ubíquos, suas fontes no ambiente aquático podem ser diferenciadas baseadas em razões diagnósticas (razão dos isômeros de HPAs “cineticamente” menos estáveis *versus* seus isômeros “termodinamicamente” estáveis) ou na distribuição da composição dos HPAs parentais (Fang *et. al.*, 2007).

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos na Baía de Guanabara, buscando avaliar a contaminação por HPAs de origem petrogênica e pirogênica, tanto em sedimentos quanto em biota, dentre os quais se podem citar Hamacher (1996), Lima (1996), Nudi (2005), Farias (2006) e Meniconi (2007). Segundo Hamacher (1996), a presença de hidrocarbonetos pirogênicos na Baía de Guanabara é, provavelmente, proveniente de emissão de veículos automotivos, lixiviação do solo urbano e liberação de produtos oleosos pirolizados a partir de navios.

O objetivo deste estudo consiste em obter informação sobre a variação temporal da concentração de HPAs registrada em um testemunho sedimentar coletado na Baía de Guanabara; discutir as possíveis fontes dos HPAs encontrados nestas amostras, e na avaliação da relação destes compostos com os teores de carbono negro (BC) obtidos por oxidação térmica, carbono orgânico (OC) e carbono orgânico total (TOC).

6.2. Seção experimental

6.2.1. Área de estudo

A área de estudo compreende a região noroeste da Baía de Guanabara, localizada atrás da Ilha do Governador, RJ, como mostrado no Capítulo 3, Seção 3.2.

O segmento 1 não está incluso na avaliação dos dados com relação ao BC, pois não foi realizadas as análises de BC nem TOC visto a não disponibilidade de amostra para o mesmo. Já para o segmento 63 não tinha amostra suficiente para análise de HPAs.

6.2.2. Metodologia de Análise

O testemunho foi seccionado em laboratório, obtendo-se segmentos de 2 cm. Porém, para este estudo foram utilizados somente frações compreendidas entre 0 e 72cm, com um total de 29 amostras.

6.2.2.1. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Carbono Negro (BC).

A descrição da metodologia utilizada para a determinação dos HPAs (EPA3540C e EPA-8270) é apresentada no Capítulo 4, Seção 4.5. O método de análise do teor de BC presente nas amostras encontra-se descrito no Capítulo 4, Seção 4.2.

Ao longo da discussão dos resultados são utilizados termos como:

- Somatório 16 HPAs (Σ 16 HPAs) = somatório dos 16 HPAs principais classificados pela USEPA, composto por: Naftaleno (**N**), Acenafteno (**Ace**), Acenaftileno (**Aceft**), Fluoreno (**Flu**), Antraceno (**Ant**), Fenantreno (**Fen**), Fluoranteno (**Ft**), Pireno (**Pi**), Benzo(A)Antraceno (**BaA**), Criseno (**Cri**), Benzo(B)Fluoranteno (**Bbft**), Benzo(K)Fluoranteno (**Bkft**), Benzo(A)Pireno (**BaPi**), Indeno(1,2,3-Cd)Pireno (**I-Pi**), Benzo(Ghi)Perileno (**BghiPe**), Dibenzo(Ah)Antraceno (**DBahA**).
- Somatório dos HPAs (Σ HPAs) = somatório dos 38 HPAs individuais;
- Somatório dos HPAs alquilados (Σ Alq) = Somatório de Naftaleno (**N**), C1-naftaleno (**C1N**) a C4-naftaleno (**C4N**), Fluoranteno (**Flu**), C1-fluoranteno (C1Flu) a C3-fluoranteno (**C3Flu**), Fenantrano (**Fen**), C1-fenantreno (**C1Fen**) a C4-Fenantreno (**C4Fen**), Criseno (**Cri**), C1-criseno (**C1Cri**), C2-criseno (**C2Cri**), Dibenzotiofeno (**DBT**) e C1-dibenzotiofeno (**C1DBT**) a C3-dibenzotiofeno (**C3DBT**).
- Somatório de HPAs pirogênicos (Σ Piro) = somatório de Ft, Pi, BaA, Cri, BbFt, BkFt, BaPi, DbahPe.

Os resultados obtidos para o teor de BC, TOC e OC encontram-se no Anexo 3, tendo sido anteriormente discutidos no Capítulo 5. Os resultados obtidos para os

HPAs individuais, assim como $\sum 16$ HPAs e HPAs Totais para os segmentos analisados estão disponíveis no Anexo 4.

6.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O somatório dos 16HPAs prioritários e os HPAs Totais, excetuando o segmento 5, se mostraram divididos em dois grupos com correlação altamente significativa entre si, como mostra a Figura 6.1., podendo indicar uma origem ou um processo comum de transporte dos HPAs para o sedimento de um mesmo grupo com o tempo.

O segmento 5, que segundo a datação foi depositado entre 2000 e 2002, se apresentou altamente rico em compostos alquilados, sendo este um possível reflexo do derramamento de óleo (MF 380) ocorrido no ano 2000, próximo às margens da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) (UFRJ, *et. al.* 2000). Desta forma, este não segue o mesmo padrão dos outros segmentos, por ser considerado um evento isolado (Figura 6.2).

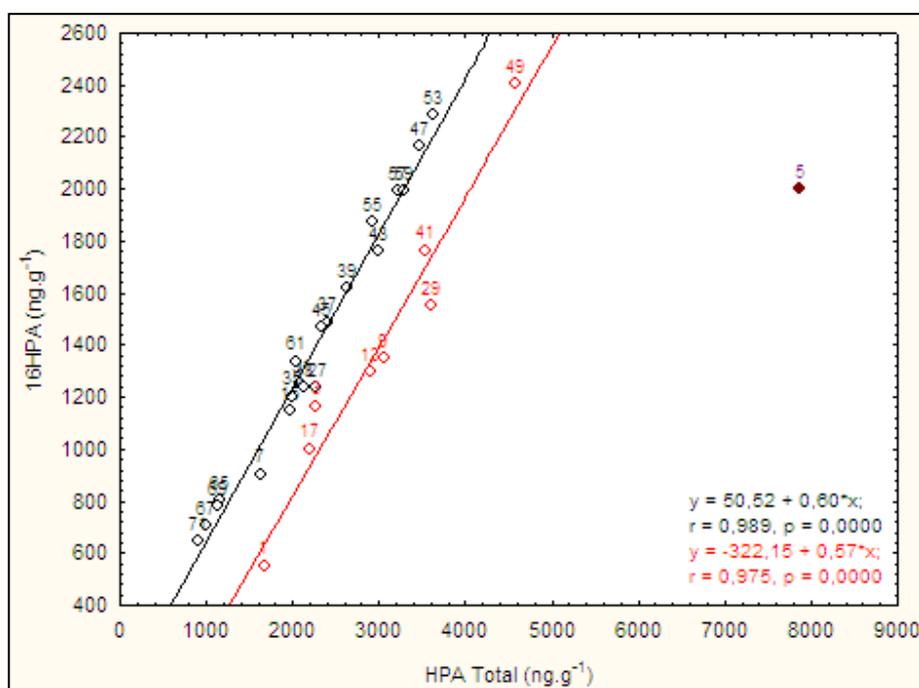


Figura 6. 1. Relação entre o $\sum 16$ HPAs e HPAs Totais no testemunho sedimentar do ponto BG-28, destacando as duas tendências encontrada para o testemunho sedimentar, com a exceção do segmento 5 gráfico.

Ao avaliar a contribuição percentual do $\Sigma 16$ HPAs para o conjunto de HPAs Totais, mostrado na Figura 6.2, nota-se que não há uma diferenciação temporal significativa até o ano de 1986 (segmento 31), apresentando valores entre 60 e 70%, excetuando-se os segmentos 41 e 49, onde é observado um pequeno decréscimo da concentração dos 16 HPAs em relação aos demais segmentos.

Ainda na Figura 6.2, observa-se maior predominância de HPAs de alta massa molecular, que são mais resistentes à degradação, nas camadas inferiores em comparação com as camadas superiores do testemunho. Segundo Chang *et. al.* (2002), HPAs de menor massa molecular (2-3 anéis) podem sofrer degradação microbiológica anaeróbia, o que é compatível com o ambiente predominante nos sedimentos localizados a noroeste da Baía de Guanabara (JICA, 1994). Chang *et. al.* (2002), também mostram que esta degradação é mais eficiente na presença da matéria orgânica (de 2,9% em seu estudo nas amostras de solo de Taida (Taiwan)).

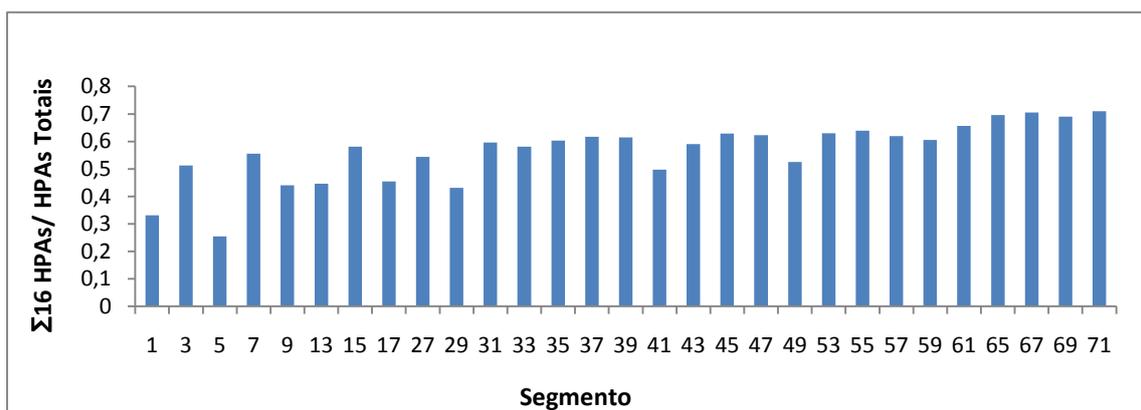


Figura 6. 2. Razão entre os 16 HPAs e os HPAs Totais nos segmentos analisados.

Dados sobre os fluxos de HPA em sedimentos são bastante escassos na literatura científica e, ainda mais, são de difícil comparação uma vez que diferentes autores determinam conjuntos distintos de HPA. As variações temporais de concentração e de acúmulo de massa encontradas neste estudo são mais bem observadas sob forma de gráficos como os apresentados na Figura 6.3.

Em trabalho recente Wagener *et. al.* (2010) reportam para os HPA Totais (os mesmos determinados no presente trabalho) em 8 testemunhos coletados na Baía de Todos os Santos uma taxa média de acumulação de massa (TAM), no período entre

2000 e 2003, igual a $0,608 \pm 0,741 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$. Conforme seria de esperar, estas são inferiores às reportadas aqui para a Guanabara, que estão entre 1 e $4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$.

A Figura 6.3 mostra que, tanto as concentrações de HPAs totais, quanto às concentrações do $\Sigma 16$ HPAs seguem, em geral, o mesmo padrão de variação temporal das taxas de acumulação de massa (TAM), uma indicação de que as variações observadas entre a TAM e a concentração dos HPAs são em função de variações nas concentrações de HPAs nas amostras.

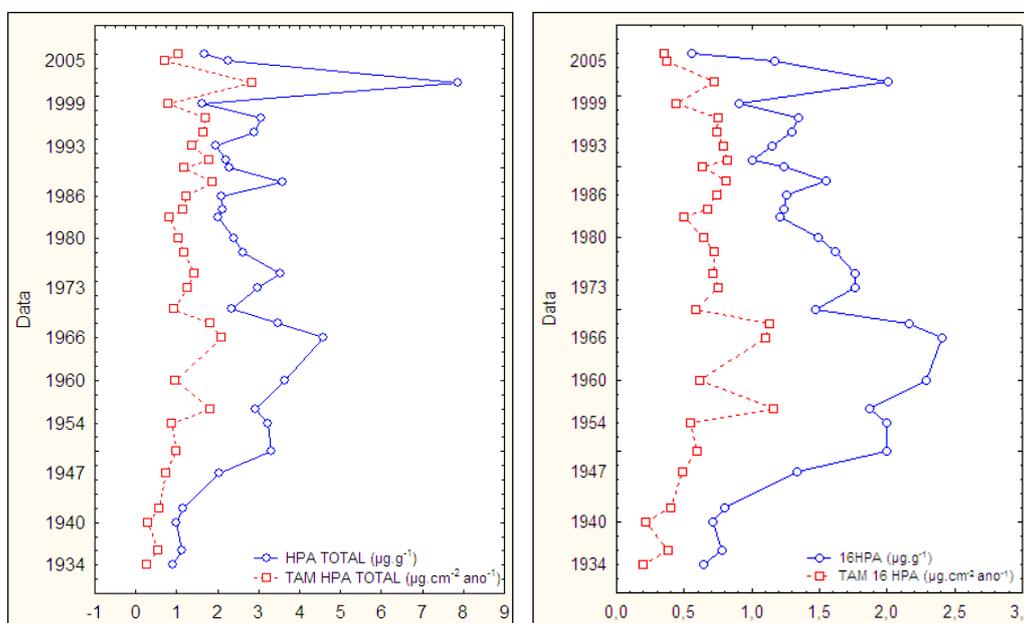


Figura 6. 3. Perfis de variação temporal da concentração de HPAs Totais e 16 HPAs com suas respectivas taxas de acumulação de massa (TAM) de HPA.

Nota-se um crescimento acentuado de HPAs entre 1933 e 1966, ao qual se segue para uma tendência de decréscimo intercalado por eventos extraordinários de introdução de contaminantes.

O acidente mais antigo que se tem conhecimento no Brasil foi o vazamento do Navio tanque Sinclair Petrolore, de bandeira americana, ocorrido em 6 de dezembro de 1960. Devido à falta de documentação, não se tem uma localização exata de onde ocorreu o vazamento, com o que na época era considerado o maior petroleiro do mundo, liberando 59.860 t de óleo na costa brasileira (Fingas, 2001; Wolinski, 2009).

No dia 26 de março de 1975, ano este datado para o segmento 41, ocorreu um acidente com o navio tanque iraniano Tarik Ibn Ziyad enquanto este navegava pelo vão central da Baía de Guanabara. Seus tanques romperam dando origem a um vazamento que durou por aproximadamente 15 horas, despejando nas águas da baía o equivalente a 7.000 m³ de óleo. Os reflexos deste vazamento puderam ser percebidos nas praias da Ilha do Governador e na Ilha do Fundão, onde o óleo foi incidentalmente incendiado (Souza Filho, 2006)

Em Janeiro de 2000 (datado para o segmento 5), ocorreu um derrame de óleo de cerca de 1.300 m³ de óleo combustível marítimo (MF380), caracterizado como uma mistura de óleo diesel e óleo combustível pesado, na região da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) devido ao rompimento de uma das linhas do sistema de oleodutos que transportava material da REDUC para o terminal da Ilha D'Água (TORGUÁ). O óleo derramado atingiu diversos ecossistemas incluindo praias, costões rochosos e manguezais localizados na parte norte/nordeste da baía (Souza Filho, 2006; Fontana, 2007).

As razões diagnósticas podem ser utilizadas para sugerir uma possível origem dos HPAs encontrados nas amostras de sedimento. Neste estudo foram utilizadas as razões $1,7/(1,7+2,6)DMFe$, $3-6anéis/5 alk$, $A/(A+Fe)$, $FI/FI+Pi$ e $IP/(IP+BghiPe)$ (Tabela 6.1). (Yunker *et. al.*, 2002; Katsoyiannis, *et.al.*, 2007; Jiang *et. al.*, 2009).

Tabela 6. 1. Índices diagnósticos para as diferentes fontes de HPAs (Yunker *et. al.*, 2002; Oros, 2007).

Índices	Petróleo	Combustão de petróleo	Combustão	Fontes mistas	Combustão de biomassa
$1,7/(1,7+2,6)DMFe$		<0,45		0,45-0,70	>0,70
$Ft/(Ft+Pi)$	<0,40	0,40-0,50			>0,50
$IP/(IP+BghiPe)$	<0,2	0,2-0,5			>0,5
$Ant/(Ant+Fen)$	<0,2		>0,2		

A razão $1,7/(1,7+2,6)DMFe$ tem sido recentemente usada para caracterizar a presença de HPA de diferentes fontes de combustão. Valores abaixo de 0,45 para esta razão indicam emissões de HPAs por motores de combustão, enquanto valores entre 0,45 e 0,7 sugerem a presença de HPAs por processos de combustão de fontes

mistas, relacionados tanto à queima de biomassa quanto à combustão de combustíveis fósseis. Já valores acima de 0,7 indicam que a principal fonte de HPAs é a combustão de biomassa. O gráfico da Figura 6.4 mostra o uso desta razão em conjunto com a razão $FI/(FI+Pi)$ cujos limites usados para reconhecimento de fontes são dado na própria figura.

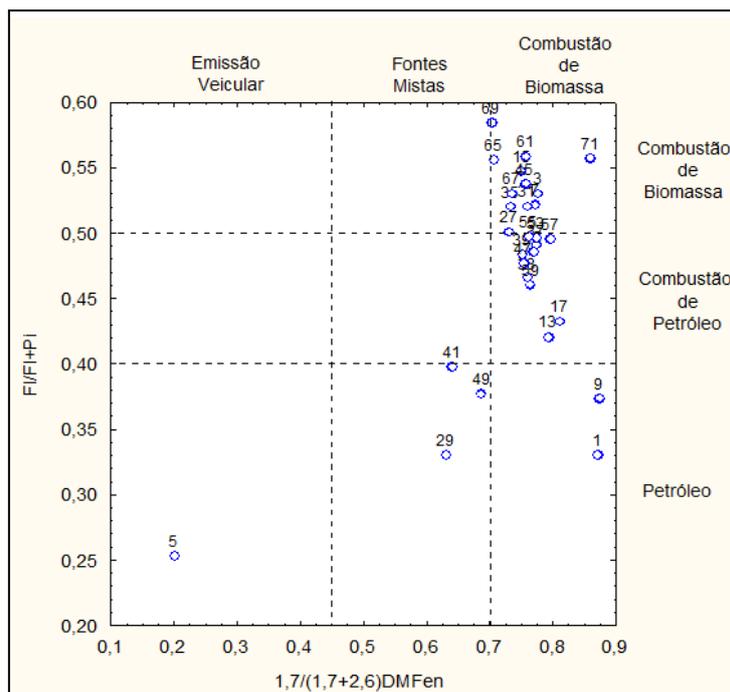


Figura 6. 4. Gráfico da razão diagnóstica entre $FI/(FI+Pi)$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$.

A Figura 6.4 identifica em grande parte dos segmentos, a presença de HPAs oriundos, principalmente, de processos de combustão, tanto de biomassa quanto de combustíveis fósseis. Não se observa uma transição gradual de fontes pirogênicas de biomassa para combustão de combustíveis fósseis ao longo do tempo nesta região, como seria esperado, principalmente devido ao aumento do tráfego veicular causado pela crescente urbanização da Bacia da Guanabara. Porém, vale ressaltar que nos segmentos compreendidos entre 1933 e 1947 (segmentos 71 e 61, respectivamente), a presença de HPAs originários de processos de queima de biomassa é mais importante.

Esta distinção entre o indicador de origem e a realidade histórica poderia resultar da deposição diferencial de partículas de fuligem, que são de dimensões sub-micrométricas e tendem a transitar pela atmosfera, depositando-se em locais afastados das fontes.

Porém, segundo Cervantes (2008), a razão entre benzo(a)pireno e benzo(e)pireno pode ser utilizada como um indicativo da proximidade das fontes de emissão pirogênica de HPAs, devido ao fato do benzo(a)pireno sofrer fotodegradação bem mais rápido que o benzo(e)pireno durante o transporte atmosférico. Em todas as amostras analisadas foram encontradas razões BaPi/ BePi em torno de 1, comprovando a proximidade das possíveis fontes de combustão.

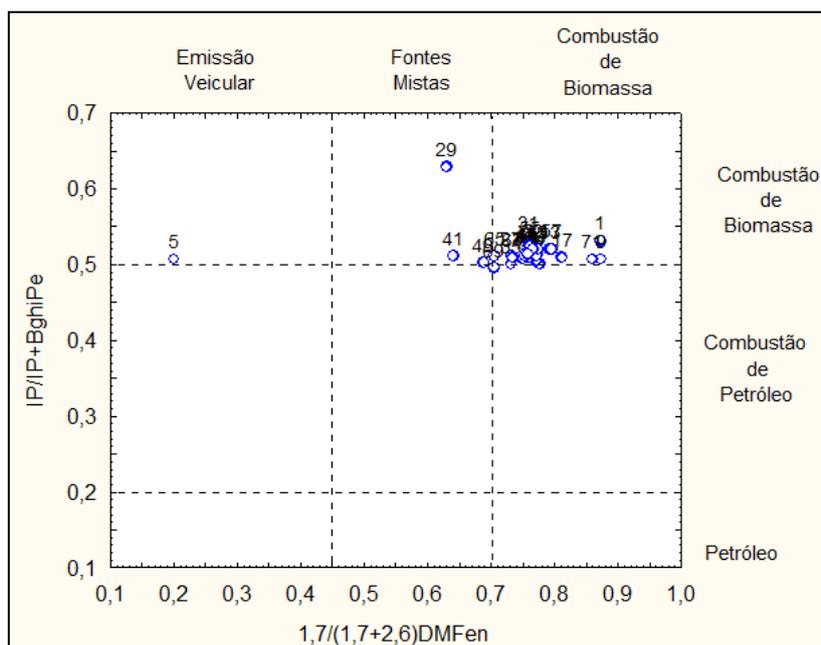


Figura 6. 5. Gráfico da razão diagnóstica entre $IP/(IP+BghiPe)$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$.

Assim como ressaltado anteriormente por Meniconi (2007), a razão diagnóstica $IP/(IP+BghiPe)$ apresentada na Figura 6.5 não se mostrou capaz de diferenciar as fontes de combustão no caso da Baía de Guanabara.

O gráfico entre as razões diagnósticas $A/A+Fe$ e $Fl/Fl+Pi$ (Figura 6.6) contribuiu para uma possível separação das fontes de combustão entre combustíveis fósseis e biomassa, porém, aqui também não se nota uma transição de fontes ao longo do tempo. É possível também observar contaminação petrogênica nos segmentos superiores segundo indicação de ambas as razões diagnósticas.

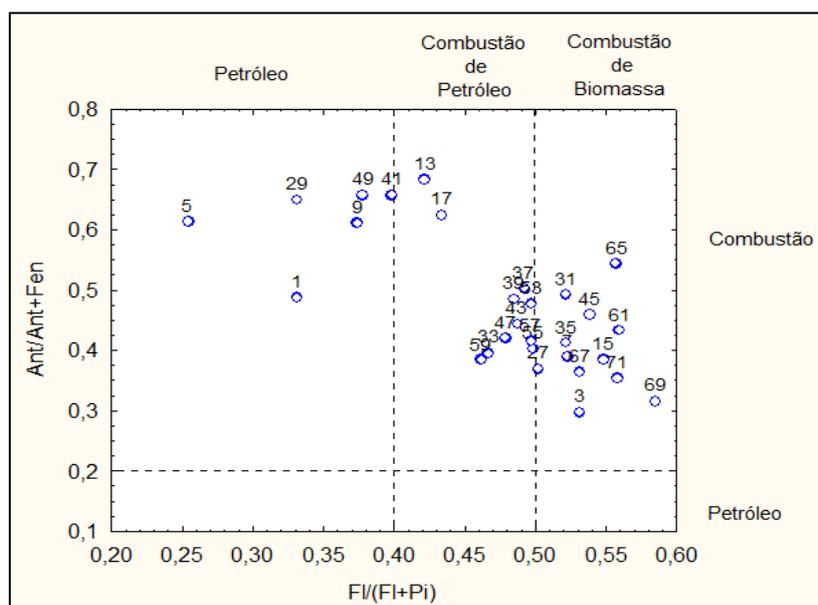


Figura 6. 6. Gráfico da razão diagnóstica entre Ant/(Ant+Fen) e FI/(FI+Pi).

A relação entre os HPAs de 3-6 anéis e as séries de HPAs alquilados apresentada no gráfico da Figura 6.7 fornece informações adicionais sobre a origem da contaminação dos sedimentos, representando as contribuições pirogênicas e petrogênicas. Segundo Wagener (2009) e colaboradores, este tipo de gráfico fornece informação qualitativa e quantitativa mais eficaz para a Baía de Guanabara do que as razões diagnósticas.

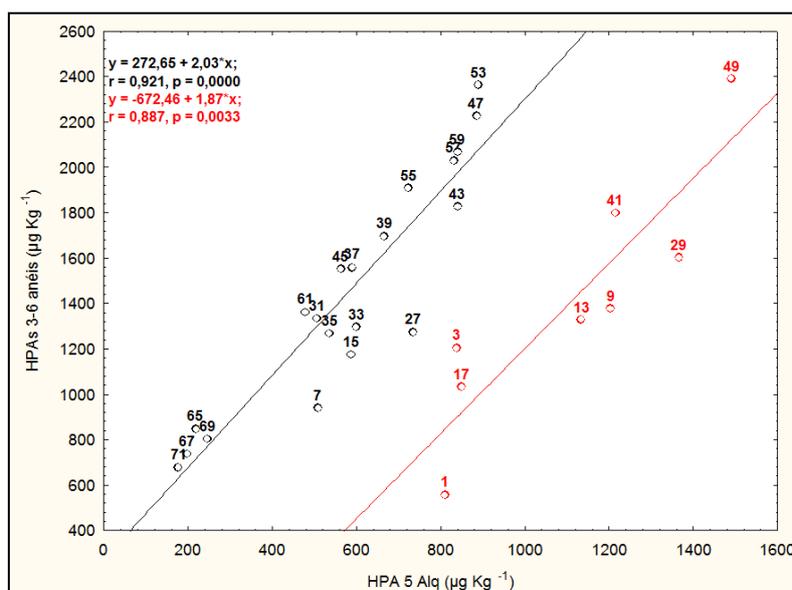


Figura 6. 7. Gráfico da soma das concentrações dos homólogos parentais de HPA com 3 a 6 anéis em função da soma da concentração dos homólogos nas 5 séries alquiladas (5 Alq) ressaltando a característica petrogênica (em vermelho) de alguns segmentos.

Na Figura 6.7 nota-se uma correlação significativa entre HPAs de 3-6 anéis e as 5 séries de HPAs alquilados. Comparando-se os segmentos, (com exceção do segmento 5), é possível observar, que seguem padrões distintos quanto à composição dos HPAs, mostrando a presença bem mais significativa de alquilados em algumas frações, o que evidencia um alto grau de heterogeneidade dos sedimentos.

Os critérios de qualidade ambiental determinados pela NOAA para os 16 HPAs prioritários estão dispostos no Anexo 5. Os níveis TEL que são de $88,8 \text{ ng.g}^{-1}$ e $6,22 \text{ ng.g}^{-1}$ para os compostos BaPi e DBahA (Threshold Effects Level: concentração abaixo da qual se espera que os efeitos à exposição raramente apareçam em comunidades biológicas) foram alcançados, em quase todos os segmentos. Já o nível ERL que é de $63,4 \text{ ng.g}^{-1}$ para o DBahA (Effect Range Low: concentração na qual é observada toxicidade em espécies sensíveis) foi alcançado nos segmentos 5, 43, 47, 49, 53, 55, 57 e 59, indicando a toxicidade do sedimento local. Figura 6.8 mostra o perfil das taxas de acumulação de massa, evidenciando as elevadas concentrações dos compostos BaPi e DBahA encontradas em cada segmento (Buchman, M. F., 2008).

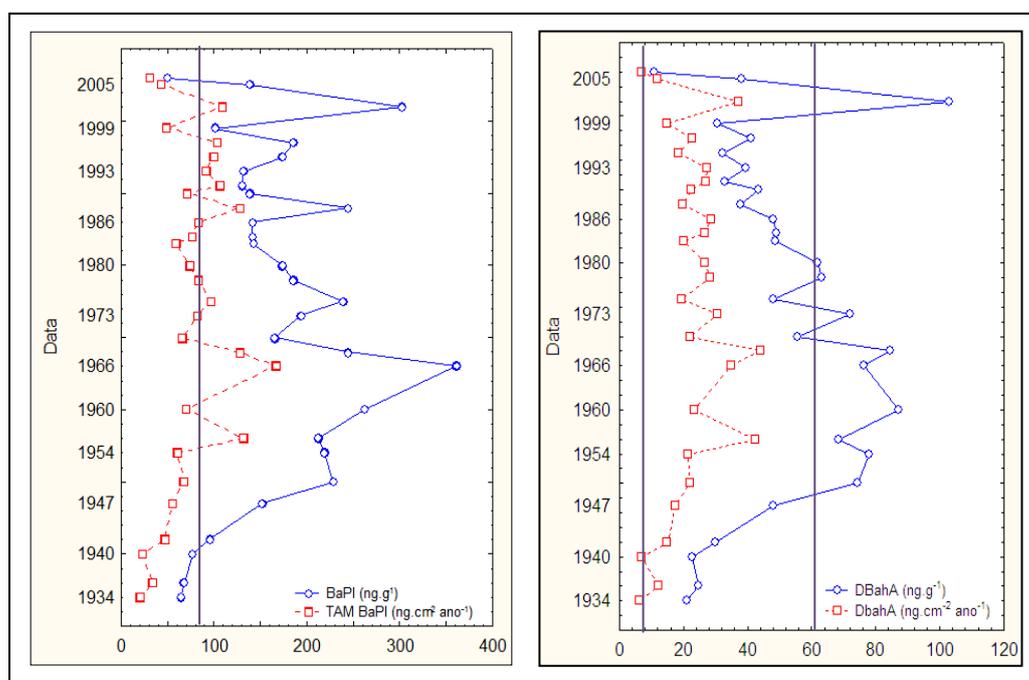


Figura 6. 8. Variação temporal das taxas de acumulação e concentrações dos compostos BaPi e DbahA.

Foi observado que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 64% da variância dos dados (Figura 6.9). A primeira componente principal (fator 1), que explicou 49,61% da variância, está relacionada a quase todos os HPAs, abrangendo os HPAs parentais de maior massa molecular (4, 5 e 6 anéis), e todos os alquilados com exceção de C2 naftaleno. Por sua vez, a segunda componente principal (fator 2) engloba 14,57% da variância total dos dados, estando correlacionada com os parentais dibenzotiofeno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, os alquilados C1 criseno e C1 fluoreno, e C2 naftaleno, além do 1-metil naftaleno.

Através do gráfico de barras mostrado na Figura 6.10 observa-se a influência dos 2 primeiros fatores em cada segmento, sendo este um gráfico discriminativo, onde se pode ver de forma mais clara a contribuição das variáveis em cada fator.

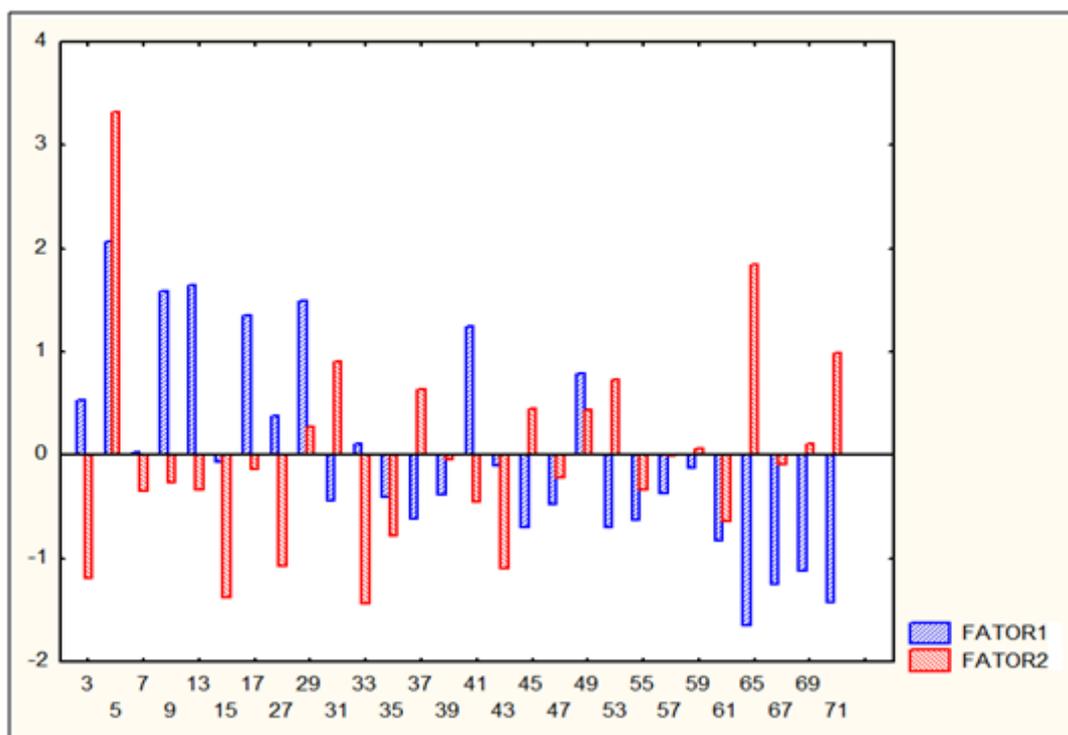


Figura 6. 10. PCA do total de amostras – Influência dos fatores em cada segmento.

O BC se mostra negativamente correlacionado no fator 1 assim como os HPAs pirolíticos e com correlação inversa significativa com a fração alquilada. De uma forma geral, nota-se que nas amostras mais recentes prevalece a contaminação por HPAs petrogênicos, indicada pelas correlações positivas no fator 1. Este perfil se modifica na medida em que se segue para as amostras de fundo, apresentando a predominância de HPAs pirogênicos. Para as frações mais inferiores do testemunho, mais

especificamente do segmento 61 ao 71, pode-se dizer que o BC possui uma associação relevante com os HPAs de maior massa molecular, principalmente aos compostos I-Pi, DBahA e BghiPe, sugerindo a predominância dos processos de combustão neste período (ver Anexo 6).

Os segmentos 3, 15, 27, 33 e 43, são mais influenciados pelos HPAs parentais Ft, Fe, DBT, Flu e os compostos 1MN, C2N e C1Flu no fator 2. Já nos segmentos 5 e 65 é observada uma grande influência do C1Cri no fator 2 com relação aos outros compostos correlacionados por este fator. No caso do segmento 65, isto se deve ao fato das concentrações de grande parte dos parentais relacionados com o fator 2 neste segmento terem apresentados concentrações baixas, em alguns casos, inferiores ao LQ. No segmento 5 também é possível observar grande influência dos HPAs alquilados no fator 1.

A permanência do fator 1 perto da linha média dos dados normalizados indica uma contribuição semelhante de HPAs pirolíticos e petrogênicos para os segmentos 7, 15, 33 e 43.

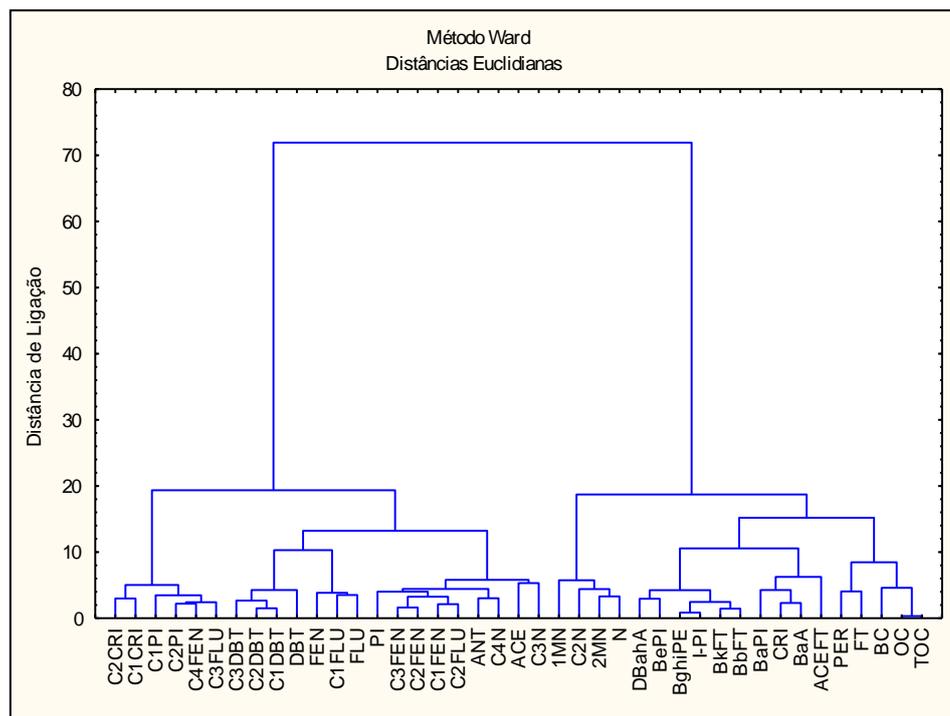


Figura 6. 11. Correlação entre os compostos observados.

A análise de agrupamento pelo método de Ward, usando-se distâncias Euclidianas (Figura 6.11) mostra o agrupamento das variáveis em dois grandes

grupos. No grupo 1 encontram-se BC, TOC, OC e os HPAs de maior massa molecular, característicos de emissões pirogênicas, além do perileno. No grupo 2 nota-se uma forte associação dos alquilados, os quais não se agrupam com a matéria orgânica ou o BC. A razão entre a concentração de perileno encontrada em cada segmento e o somatório de HPAs com 5 anéis ($\text{Per}/\sum 5\text{anéis}$), apresentou variações entre 4 e 7%, descartando assim a possibilidade da origem diagenética do perileno ($\text{Per}/\sum 5\text{anéis} > 10\%$) (Tissier & Saliot, 1983 *apud* Lima, 1996). Nota-se também uma correlação significativa entre o perileno e o benzo(a)pireno (Figura 6.12), sendo possível considerar um aporte pirogênico para este composto.

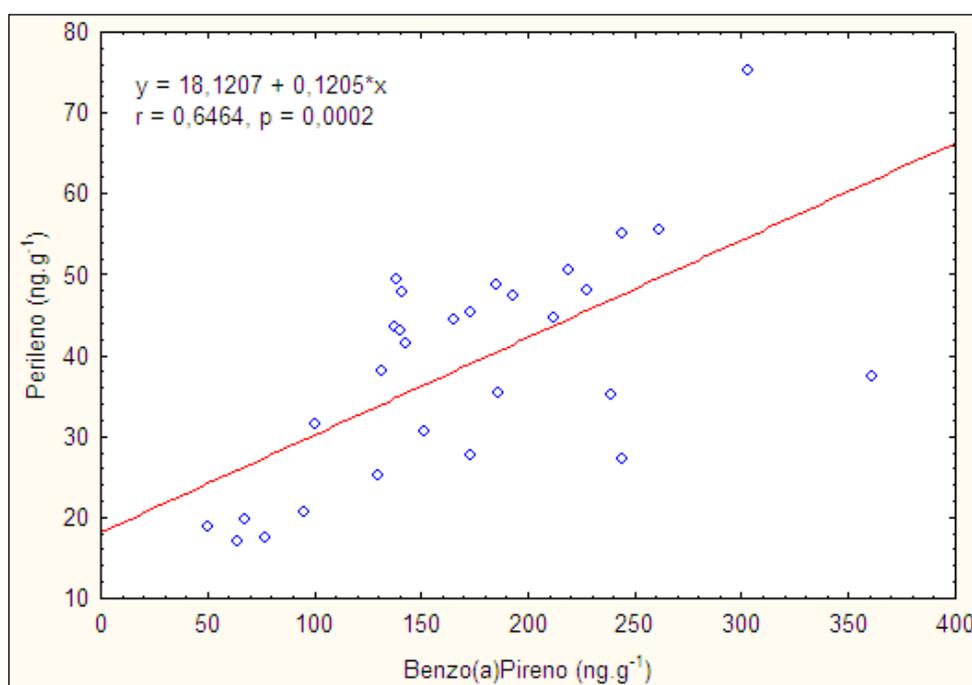


Figura 6. 12. Gráfico de correlação entre Perileno e Benzo(a)pireno.

6.5. Conclusões

Foi possível estabelecer uma descrição histórica da transição das principais origens dos HPAs no ponto estudado da Baía de Guanabara. Há uma maior influência de HPAs com maior massa molecular nas frações inferiores do testemunho permitindo concluir pela predominância da emissão de HPAs por fontes pirogênicas entre as décadas de 1930 e 1940. A partir da década de 1950 até a década de 1980 (entre os

segmentos 59 e 31, respectivamente), mostram uma diminuição gradual das contribuições pirolíticas acompanhada de crescimento dos aportes de origem petrogênica.

O PCA e a análise de grupamento pelo método Ward possibilitou demonstrar a associação existente da fração do conteúdo BC e TOC com os HPAs de alta massa molecular, tipicamente formado em processos de combustão.