

3

Os hidrocarbonetos e a importância de seu estudo no ambiente

Os hidrocarbonetos são compostos químicos formados unicamente por átomos de carbono e hidrogênio, estando presentes na natureza como constituintes da matéria orgânica de origem animal e vegetal e como principais componentes dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão).

Nos estudos biogeoquímicos em sedimento marinhos, os hidrocarbonetos podem ser divididos em:

- Hidrocarbonetos não aromáticos (HNAs), compreendendo os n-alcanos, alcanos isoprenóides, olefinas e os compostos hopanóides;
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) hidrocarbonetos com 2 a 7 anéis benzênicos unidos.

Os HPAs podem ser introduzidos no meio aquático por processos naturais, como a combustão de biomassa vegetal e a diagênese de precursores naturais e os de origem antropogênicas (Lake et al., 1979).

Segundo Neff (1979), Means et al. (1980) e O'Neill (1993), os HPAs antropogênicos tem como fontes as atividades de:

- pirólise de madeira para produção de carvão;
- operações de transporte, estocagem e refino de petróleo;
- incineração de resíduos domésticos e industriais;
- queimadas de campos e florestas;
- geração de energia via queima de combustíveis fósseis;
- pirólise de querosene para a formação de benzeno, tolueno e outros solventes orgânicos;
- emissão de motores de veículos (particularmente á diesel).
- fumo e incêndios

Os HPAs antropogênicos podem dividir-se em hidrocarbonetos de origem pirolítica (queima de combustíveis fósseis e derivados) e hidrocarbonetos de

origem petrogênica (petróleo e derivados). As regiões marinhas próximas aos centros urbanos e industrializados são as mais afetadas pelas contribuições dos HPAs petrogênicos e pirolíticos. Os HPAs petrogênicos e pirolíticos. Os HPAs pirolíticos comparados aos HPAs petrogênicos caracterizam-se pela baixa solubilidade na água e por ter um baixo grau de alquilação. Os HPAs pirolíticos são lentamente degradados na atmosfera e portanto, são introduzidos nos sedimentos sem grandes alterações (Marty et al.,1984). A Figura 3.1 apresenta um esquema da divisão de HPAs segundo sua origem e a Figura 3.2 a estrutura molecular dos HPAs utilizados neste trabalho.

Experimentos de laboratório tem mostrado que vários HPAs são mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos (Kayal & Connell, 1995). Os seres bentônicos que vivem e se alimentam no sedimento podem acumular uma grande quantidade de HPAs nos seus organismos (Kukkonen & Landrum, 1995).

O interesse pela determinação da composição de HPAs em amostras ambientais decorre da ação tóxica destes compostos sobre a biota e o homem. Como último membro da cadeia trófica, o homem também está sujeito aos efeitos nocivos dos HPAs. Segundo o Grupo de Especialistas nos Aspectos Científicos da Poluição Marinha (GESAMP), concentrações de HPAs no sedimento entre 3 e 5 ppm podem causar efeitos biológicos adversos em peixes e seres filtrantes que vivem em contato direto com o sedimento (GESAMP, 1993).

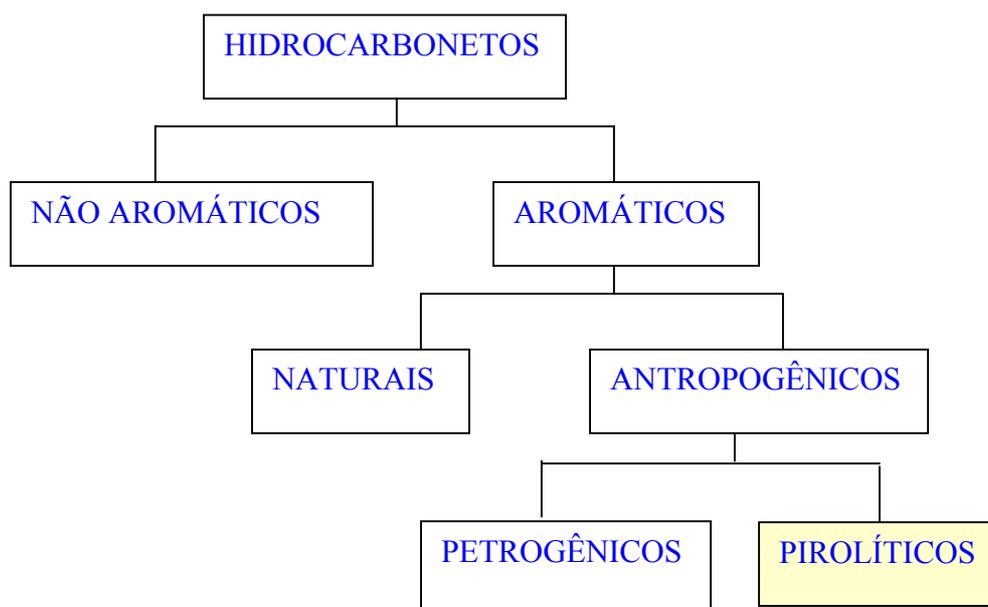
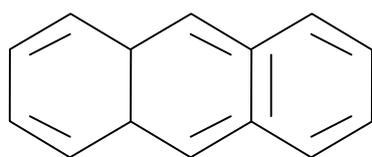
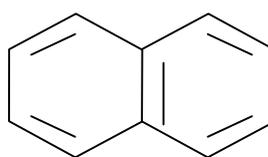


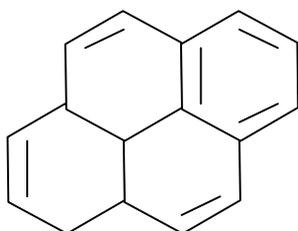
Figura 3.1 - Divisão dos hidrocarbonetos utilizados nos estudos biogeoquímicos em sedimento marinhos segundo sua origem



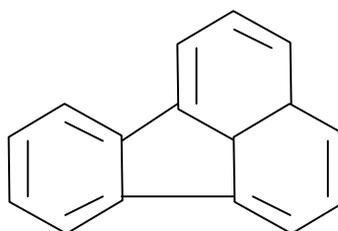
Antraceno



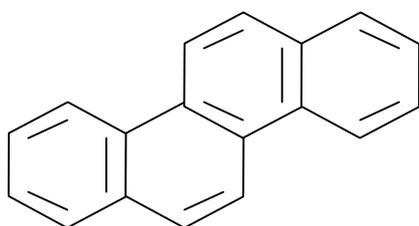
Naftaleno



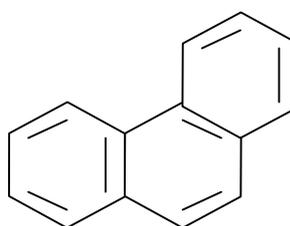
Pireno



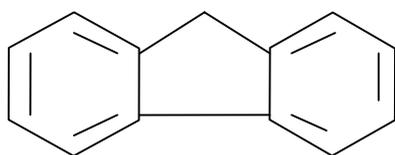
Fluoranteno



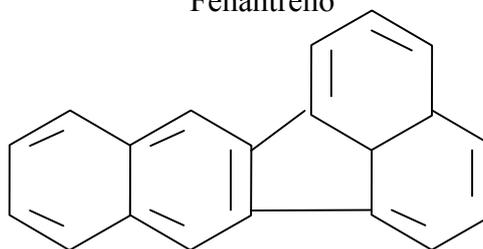
Criseno



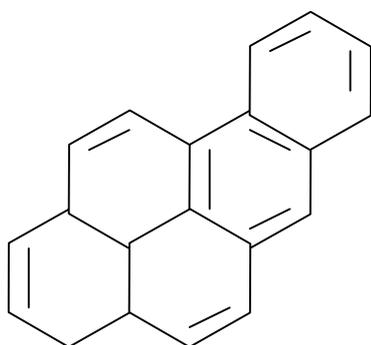
Fenantreno



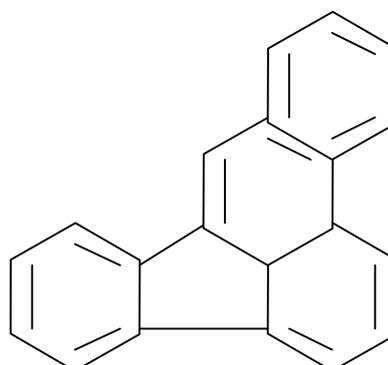
Fluoreno



Benzo(k)fluoranteno



Benzo(a)pireno



Benzo(b)fluoranteno

Figura 3.2 - Estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os estudos ecotoxicológicos destes compostos no ambiente não permitem uma regra definitiva, contudo alguns teores de hidrocarbonetos aromáticos considerados perigosos para a vida marinha são apresentados na Tabela 3.1 (Fernandes, 1996).

De acordo com a Agência Internacional para Pesquisas do Câncer (IARC, 1983) os HPAs com maior poder carcinogênico são os benzofluorantenos, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Dentre estes, o benzo(a)pireno (BaP), é considerado o mais cancerígeno (Wild e Jones, 1995; Kayal & Connell, 1995). O BaP não é produzido nem usado comercialmente mas é o resultado da combustão incompleta da matéria orgânica. Segundo a U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), o BaP em quantidades superiores a 0,2 ppb na água potável causa problemas à saúde. A exposição ao composto em períodos curtos pode produzir a deterioração dos glóbulos vermelhos no sangue, levando à anemia. A exposição prolongada a concentrações superiores a 2 ppb causa um efeito potencial no desenvolvimento de cânceres. Na maioria das águas e sedimentos, o BaP resiste ao ataque por micróbios ou substâncias químicas reativas, podendo, contudo, evaporar ou ser degradado por exposição à luz solar. O BaP bioconcentra-se em organismos aquáticos que não o metaboliza, incluindo o plâncton, as ostras e alguns peixes (<http://www.arbis.arb.ca.gov/toxics/summary/bap.htm>).

A biodegradação é um dos mecanismos mais importantes na dinâmica dos hidrocarbonetos no ambiente marinho, cujos agentes principais são os microorganismos. Existem cerca de 200 espécies de microorganismos aquáticos capazes de degradarem hidrocarbonetos, a maioria das quais é composta por bactérias e fungos (Poulicek, 1994).

Alguns organismos aquáticos são capazes de metabolizar as substâncias tóxicas gerando compostos menos tóxicos. No entanto, apesar de muitas vezes os compostos obtidos neste processo apresentarem uma toxicidade menor para um certo tipo de organismo, eles podem ser igualmente, ou até mais, nocivos para os outros seres vivos presentes no sistema (Wild & Jones, 1995).

Além dos próprios HPAs, os seus produtos de metabolismo, gerados por organismos terrestres e aquáticos, também possuem características mutagênicas, carcinogênicas e teratogênicas. Estes compostos se ligam às moléculas do ADN (ácido desoxirribonucléico) e do ARN (ácido ribonucléico) quebrando-as e

formando uma base para o desenvolvimento de tumores (Wild & Jones, 1995).

Os principais processos envolvendo os HPAs num ambiente aquático são a solubilização, a incorporação à biota, a transferência para o sedimento, a degradação química e biológica, a dispersão física e a evaporação. Os HPAs podem provocar alterações na bioturbação, na ressuspensão, na porosidade, na mineralização, no aumento da concentração de matéria orgânica e potencial redox negativo do sedimento (Berge et al., 1987). A extensão destes efeitos será função da quantidade de hidrocarbonetos presente e das características do sedimento e da água sobrejacente ao mesmo.

A Baía de Guanabara apresenta concentrações totais de HPAs superiores aos valores sugeridos pelo GESAMP, particularmente para o BaP. A preocupação com respeito aos efeitos da acumulação na fauna e na flora é pertinente, devido ao aumento das concentrações de HPAs e mesmo que o descarte de HPAs para a Baía de Guanabara seja reduzido ou mesmo interrompido, o nível de poluição da Baía em longo prazo será controlado pela taxa de liberação das substâncias contaminantes desde do leito de sedimentos. Isto ocorre em virtude do sedimento ser o compartimento onde a maior parte das substâncias permanece por um tempo mais longo (Wang et al., 1991).

A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físico-químicas dos HPAs utilizados nesse trabalho, fornecidas por Mackay et al. (1992).

Tabela 3.1 - Concentrações de HPAs capaz de produzir alterações na biota marinha.

Composto	Efeitos crônicos* (ng/g)	Efeitos agudos (ng/g)
Fenantreno	225	260
Fluoranteno	600	1000
Pireno	350	1000
Benzo(a)antraceno	230	550
Criseno	400	900
Benzo(a)pireno	400	700
Dibenzo(a,h)antraceno	60	100

10% destas concentrações já produzem efeito (Fernandes, 1996)

Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas das substâncias estudadas

Substância	Ponto.fusão (°K)	Massa (g)	Solubilidade (g/m)	Pressão de vapor (Pa)
Antraceno	489,2	178,20	0,0450	0,001
Fenantreno	374,0	178,20	1,1000	0,02
Pireno	429,0	202,30	0,1320	0,0006
Fluoranteno	384,0	202,30	0,2600	0,0012
Criseno	528,0	228,30	0,0020	0,00000057
Naftaleno	353,0	128,190	31,0000	10,400
Fluoreno	389,0	166,200	1,9000	0,090
BbF	474,0	252,300	0,0015	0,0000005
BkF	490,0	252,300	0,0008	0,000000052
BaP	448,0	252,30	0,0038	0,0000007

continuação:

Substância	Const. da lei de Henry (Pa.m ³ /mol)	LOG Kow	Tempo de meia vida na água (h)	Tempo de meia vida no sed. (h)
Antraceno	3,9600	4,450	550	17000
Fenantreno	3,2400	4,460	550	17000
Pireno	0,9200	5,180	1700	55000
Fluoranteno	1,0400	5,220	1700	55000
Criseno	0,0122	5,860	1700	55000
Naftaleno	43,0056	3,370	170	5500
Fluoreno	7,8126	4,180	550	17000
BbF	0,0160	5,800	550	17000
BkF	0,0163	8,000	1700	55000
BaP	0,0460	6,040	1700	55000