

2 Petróleo no meio ambiente aquático

2.1. Fontes de contaminação por óleo

As fontes de contaminação do oceano por óleo são variadas e podem ser separadas em quatro grandes grupos: percolação natural no fundo oceânico, extração de petróleo, transporte de óleo e consumo de petróleo. A quantidade de óleo que atinge os mares anualmente pode variar muito, dependendo da ocorrência de acidentes ou guerras.

Estimativas do Comitê de Estudo de Óleo no Mar do *National Research Council* (2003) indicam que o volume total de óleo que atinge os oceanos anualmente é de cerca de 1.400.000 m³.

A percolação natural ocorre quando o óleo cru, a fração pesada do petróleo, atravessa o extrato geológico do fundo marinho até a coluna d'água. Este fenômeno natural é responsável por quase metade de todo óleo que é lançado anualmente (680.000 m³) no ambiente marinho, mas sua taxa de liberação é suficientemente baixa para que o ecossistema circunjacente possa se adaptar.

A extração de petróleo pode resultar no vazamento de óleo cru e produtos refinados. A natureza e tamanho destes derrames variam e se restringem às áreas de exploração de óleo e gás natural, sendo um risco potencial para os ambientes costeiros. Estima-se que sejam liberados 41.000 m³ de óleo no mar anualmente, correspondendo a 5% de todo óleo que atinge o ambiente marinho.

No transporte de óleo podem ocorrer enormes vazamentos como acidentes com navios tanque, tal como o vazamento de 13.000 m³ de óleo do navio *Exxon Valdez*, ocorrido no Alasca em 1989. A contribuição dos vazamentos decorrentes do transporte anual de óleo para o mar é estimada em 165.000 m³, 12% do total mundial.

Já o consumo de óleo corresponde a maior contribuição antrópica de vazamento de óleo para o mar. Este tipo de fonte difusa libera nos oceanos

530.000 m³ de óleo anualmente, de forma lenta e crônica (National Research Council, 2003).

A fim de melhor avaliar o impacto dos derrames de óleo no meio ambiente é necessário conhecer algumas de suas características. Em geral, os óleos são classificados como persistentes e não-persistentes. Os óleos não-persistentes, mais leves, tendem a desaparecer rapidamente quando lançados na superfície do mar (gasolina, nafta e querosene), enquanto os óleos persistentes, mais pesados, dissipam mais vagarosamente (óleos crus e resíduos de refino).

A persistência de um óleo depende de algumas propriedades tais como: solubilidade, volatilidade, gravidade específica, viscosidade, tensão superficial, entre outras. Essas propriedades influenciam como o petróleo vai se comportar no ambiente aquático e determinar seus efeitos sobre a biota.

Os efeitos do óleo sobre os organismos marinhos podem ser divididos em efeitos físicos, resultantes do recobrimento dos organismos por óleo e, efeitos químicos, associados à toxicidade dos compostos presentes. Estes efeitos não são excludentes, podendo ocorrer simultaneamente. Nos óleos de alta densidade, o efeito físico de recobrimento é predominante, enquanto nos óleos de baixa densidade o efeito químico é mais representativo (CETESB, 2005).

Assim, após um derrame, dados devem ser coletados a fim de conhecer a natureza do óleo, o tamanho da mancha de óleo e resultados de análises químicas para água, sedimentos e biota.

Quando ocorre um derrame de óleo algumas decisões urgentes devem ser tomadas, tais como, restringir ou suspender a pesca, avaliar a segurança do consumo de frutos do mar e pescado e comunicar os riscos à saúde para população (Yender *et al.*, 2002). Alguns exemplos de derrames que levaram a suspensão da pesca foram: o acidente com o navio Exxon Valdez no Alasca, e o vazamento de 1.300 m³ de óleo na Baía de Guanabara, RJ, em janeiro de 2000, onde a pesca foi suspensa por um mês, com grandes prejuízos para a comunidade pesqueira da região.

Como os derrames são dinâmicos, as condições devem ser monitoradas e os riscos para o pescado reavaliados até serem reduzidos. A determinação da contaminação de alimentos pode ser bastante longa sendo, portanto, é necessário o desenvolvimento de métodos de monitoramento que possam fornecer uma resposta rápida ao fator de risco.

Em uma tentativa de prevenir os derrames de óleo foram feitas várias convenções internacionais. A mais importante delas foi a MARPOL 73/78. Ela é

resultante da Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios, realizada em 1973, que não chegou a entrar em vigor, sendo absorvida pelo protocolo da Conferência sobre Segurança de Petroleiros realizada em 1978 (International Maritime Organisation (IMO), 2006). A MARPOL 73/78 foi aprovada com reservas pelo Brasil em 1987.

Ainda segundo a IMO, em 1990 foi realizada em Londres a Convenção Internacional sobre Preparo, Resposta e Cooperação em Caso de Poluição por Óleo (OPRC), que estabelece medidas para lidar com incidentes de poluição por óleo, seja nacional ou em cooperação com outros países. Esta convenção também foi aprovada pelo Brasil pelo decreto legislativo nº 43, de 29 de maio de 1998 e pelo decreto nº 2.870, de 10 de dezembro de 1998.

Além das convenções internacionais, está em vigor atualmente no Brasil a lei federal no 9.966, de 28 de abril de 2000, conhecida como “a lei do óleo”, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias (Brasil, 2005; da Costa, 2003). Existe ainda uma série de outras regulamentações federais e estaduais relacionadas à poluição por óleo e à conservação do meio ambiente brasileiro.

2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

O petróleo é composto basicamente por hidrocarbonetos (97%), e elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio (Yender *et al.*, 2002; National Research Council, 1985 *apud* National Research Council, 2003). Os hidrocarbonetos podem ser classificados em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos são formados por pelo menos um anel aromático e podem ser separados em dois grupos: os compostos monoaromáticos e os poliaromáticos também chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Figura 1).

Embora os HPAs correspondam à menor fração presente no petróleo, destacam-se por serem estáveis, persistentes no meio ambiente e podem apresentar efeitos tóxicos nos organismos aquáticos.

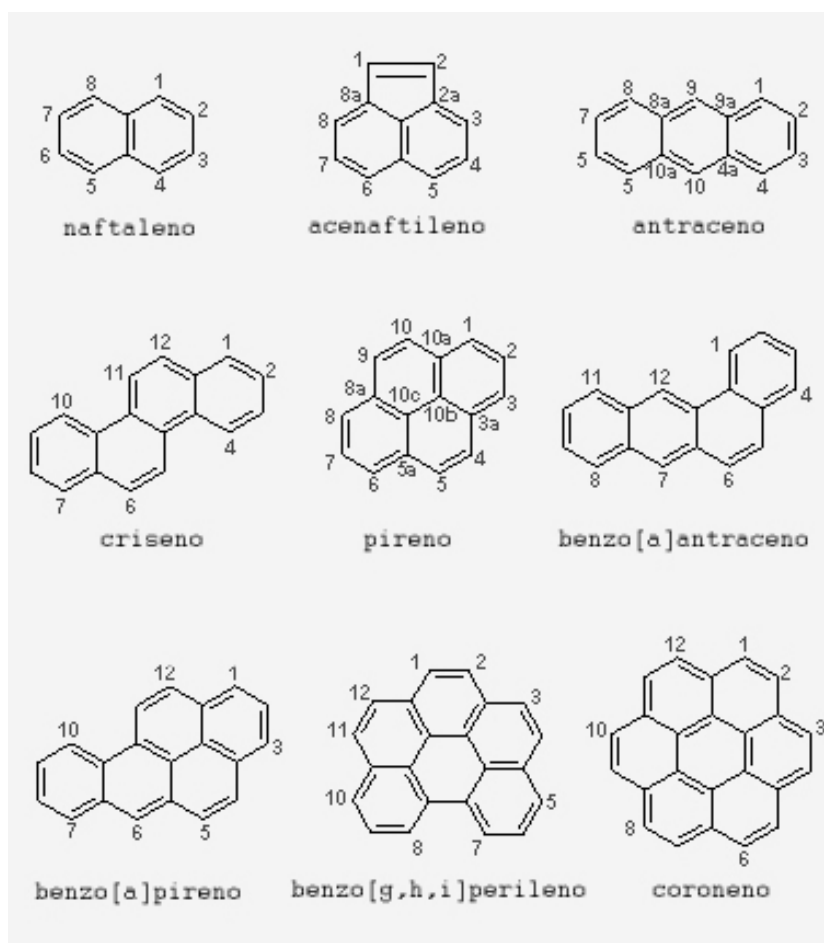


Figura 1. Representação estrutural de alguns HPAs.

2.2.1. Fontes de contaminação por HPAs

Os HPAs podem ser formados a altas ou baixas temperaturas. A combustão incompleta de matéria orgânica produz HPAs em ambientes com temperatura entre 500 e 800 °C. A diagênese¹ de material orgânico sedimentar em temperaturas baixas ou moderadas, em longos períodos de tempo, também leva à formação de HPAs no carvão ou depósitos de óleo. Os HPAs também podem ser formados por plantas clorofiladas, fungos e bactérias (Hoffman, 2003).

¹ diagênese: processos físicos, químicos e biológicos sofridos por um sedimento após a sua deposição.

Nos processos a baixas temperaturas a distribuição de HPAs é governada por propriedades termodinâmicas e nos processos a altas temperaturas a distribuição é governada por características cinéticas. Assim, misturas de HPAs formadas durante a combustão de combustíveis fósseis são geralmente caracterizadas pela predominância de HPAs de alta massa molecular.

Segundo Silva (2004) para diferenciar HPAs originados em combustão daqueles de origem petrogênica, podem ser usados índices baseados na razão da concentração de HPAs selecionados. Assim, pode-se usar a razão entre HPAs de baixa massa molecular e HPAs de alta massa molecular, onde valores menores que 1 sugerem fonte de contaminação por combustão. Pode-se usar também as razões entre componentes homólogos como Fenantreno e Antraceno, Benzo(a)antraceno e criseno (Lima, 2001).

Apesar de existirem fontes naturais de HPAs para o meio ambiente tais como, incêndios naturais em florestas, a percolação natural de óleo, erupções vulcânicas e bactérias, as fontes antropogênicas são as mais importantes (Bjørseth, 1983). Segundo Hoffman (2003), as fontes antropogênicas são: extração, transporte e consumo de óleo, incineração de lixo, motores de combustão, principalmente os movidos a óleo diesel, entre outros, sendo a contaminação das regiões costeiras causada por derramamentos de óleo, esgoto urbano e industrial, escoamento urbano (*runoff*) e deposição atmosférica.

A concentração de HPAs presentes nos derivados de petróleo pode variar bastante conforme mostrado na Tabela 1. Um óleo cru típico pode conter de 0,2% a 7% de HPAs e sua abundância geralmente diminui com o aumento da massa molecular do HPA.

Tabela 1. Concentração de alguns HPAs em diferentes derivados de petróleo.

Meio	Unidade	Pireno	Benzo(e)pireno	Benzo(a)pireno
8 óleos crus de diferentes origens	mg kg ⁻¹	1,6 – 10,7	1,2 – 28,9	0,1 – 3,6
Gasolina	mg L ⁻¹	0,03 – 4,8		0,031 – 0,95
óleo lubrificante	mg kg ⁻¹	5,10 – 99,0	0,70 – 37,3	0,79 – 34,8
óleo para motor, usado	mg kg ⁻¹	86 - 791	37 – 334	31 – 100
Sedimento contaminado com óleo de piche (matéria seca)	mg kg ⁻¹	1410	270	440

Fonte: Kornmüller & Wiesmann, 2003.

Em relação a contaminação por HPAs está em vigor a resolução nº 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005 que classifica as águas em doces, salobras e salinas, definindo qual a destinação de cada uma delas e os padrões de qualidade de água que devem ser periodicamente monitorados pelo Poder Público. Dentre os vários parâmetros de qualidade de água estabelecidos, foram estipulados limites individuais para alguns HPAs de acordo com a destinação do corpo d'água (Tabela 2).

Tabela 2. Valores máximos permitidos para alguns HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$).

HPA	Tipo de corpo d'água		
	Água doce Classe 1 e 2 ¹	Água destinada para Pesca ou Cultivo de organismos para fins de consumo intensivo ²	Água doce Classe 3 ³
benzo(a)antraceno	0,05	0,018	-
benzo(a)pireno	0,05	0,018	0,7
benzo(b)fluoranteno	0,05	0,018	-
benzo(k)fluoranteno	0,05	0,018	-
criseno	0,05	0,018	-
dibenzo(a,h)antraceno	0,05	0,018	-
indeno(1,2,3,-cd)pireno	0,05	0,018	-

Fonte: CONAMA,2005.

¹ Água doce classe 1: podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento adequado; à proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rente ao chão e serão consumidas cruas e sem remoção de película;

Água doce classe 2: podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que se desenvolvem rente ao chão e serão consumidas cruas e sem remoção de película, aquicultura e atividade de pesca;

² Valores para água doce, água salgada e água salobra;

³ Água doce classe 3: podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento adequado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; dessedentação de animais.

2.2.2. Propriedades físico-químicas dos HPAs

Os HPAs são formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos em sua estrutura, incluindo os compostos alquilados. Estes compostos variam de dois anéis (naftaleno) até sete anéis (coroneno), como representado na Figura 1.

Suas propriedades físicas e químicas estão relacionadas com a massa molecular, sendo divididos em HPAs de baixo peso molecular (2 a 3 anéis benzênicos) e alto peso molecular (4 a 7 anéis benzênicos). Os HPAs de baixo peso molecular apresentam toxicidade aguda significativa para os organismos aquáticos enquanto os de alto peso molecular podem ser carcinogênicos e estão amplamente distribuídos no meio ambiente (Newman & Unger, 2003).

Pela grande variedade de tamanho e massa molecular as propriedades físicas dos HPAs variam muito, dependendo do composto de interesse. A

apresenta algumas características gerais dos HPAs: são sólidos à temperatura ambiente, têm alto ponto de fusão e ebulição e baixa solubilidade em água. Com o aumento da massa molecular a solubilidade diminui, os pontos de fusão e ebulição aumentam e a pressão de vapor diminui. Conseqüentemente, estes compostos variam bastante de comportamento, tanto em relação à sua distribuição no ambiente aquático quanto em seus efeitos nos sistemas biológicos (Lima, 2001).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) descreve a tendência de partição de um composto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Este parâmetro tem sido correlacionado com fatores de bioconcentração em organismos aquáticos, já que simula a partição da substância entre água e o tecido adiposo. Pode-se observar na que moléculas maiores têm maior valor de K_{ow} .

2.3. Distribuição dos HPAs no ambiente aquático

Contaminantes orgânicos como os HPAs estão presentes em todo o meio ambiente aquático. Sua distribuição é controlada por diversos processos físicos, químicos e biológicos. Deve-se considerar a interação ar-água, água-sedimento, água-biota, água-matéria orgânica dissolvida para entender os processos a que eles estão sujeitos (Figura 2) (Lima, 1996).

A maioria dos HPAs que entra nos sistemas aquáticos permanece relativamente próxima às suas fontes, decrescendo aproximadamente de forma logarítmica, com a distância da origem. Assim, a grande maioria dos HPAs encontrados está localizada em rios, estuários e águas costeiras (Lima, 2001).

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos de alguns HPAs.

Composto	Peso Molecular (u.m.a.)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (25 °C)	logaritmo do Coeficiente de Partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em água (25 °C) (µg/L)	Constante de Henry (25 °C) (kPa)
Naftaleno	128,2	81	217,9	10,4	3,4	3,17.10 ⁴	4,89.10 ²
Acenaftileno	152,2	92-93		8,9.10 ⁻¹	4,07		1,14.10 ³
Acenafteno	154,2	95	279	2,9.10 ⁻¹	3,92	3,93.10 ³	1,48.10 ²
Fluoreno	166,2	115-116	295	8,0.10 ⁻²	4,18	1,98.10 ³	1,01.10 ²
Fenantreno	178,2	100,5	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³	3,98.10 ³
Antraceno	178,2	216,4	342	8,0.10 ⁻⁴	4,5	73	7,3.10 ⁻²
Fluoranteno	202,3	108,8	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260	6,5.10 ⁻⁴
Pireno	202,3	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135	1,1.10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228,3	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14	
Criseno	228,3	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2,0	
Benzo(b)fluoranteno	252,3	168,3	481	6,7.10 ⁻⁵			
Benzo[e]pireno	252,3	178,7	493	7,4.10 ⁻⁷	6,44	5,07 (23 °C)	
Benzo(k)fluoranteno	252,3	215,7	480	1,3.10 ⁻⁷	6,84	0,76	4,4.10 ⁻⁵
Benzo[a]pireno	252,3	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4.10 ⁻⁵ (20 °C)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,3	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸ (20 °C)	6,58	62	2,9.10 ⁻⁵ (20 °C)
Perileno	252,3	277,5	503		5,3	0,4	
Benzo[g,h,i]perileno	276,3	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7.10 ⁻⁵ (20 °C)
Dibenzo[a,h]antraceno	278,4	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸ (20 °C)	6,50	0,5 (27 °C)	7.10 ⁻⁶
Coroneno	300,4	439	525	2,0.10 ⁻¹⁰	-	5,4	0,14

Fonte: IPCS, 1998

Uma das fontes de HPAs para os oceanos é a deposição atmosférica. Os HPAs liberados na atmosfera têm grande afinidade por partículas orgânicas presentes no ar, sendo depositadas no mar tanto por deposição seca quanto úmida (Hoffman, 2003). Pode haver também solubilização de compostos gasosos através da interface atmosfera-água.

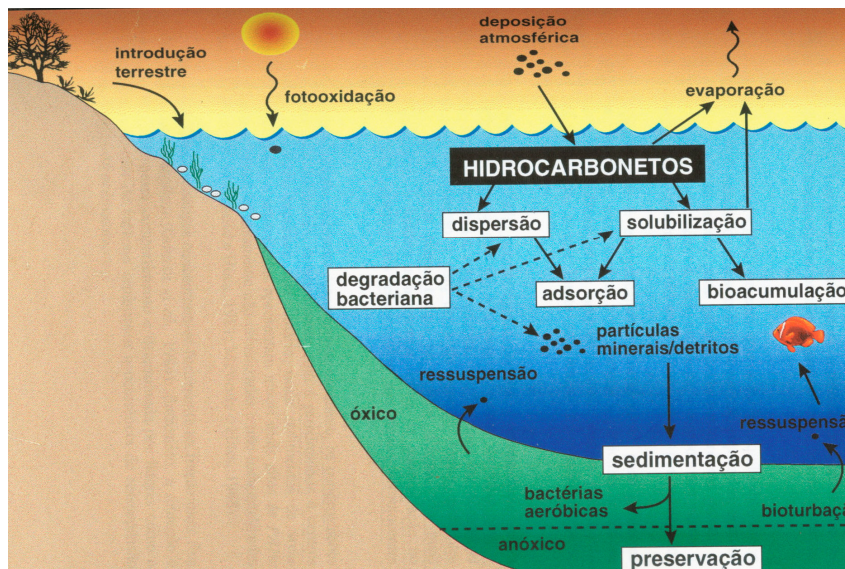


Figura 2. Representação da distribuição dos hidrocarbonetos no meio aquático (Fonte: Lima, 1996).

Nos casos de derrame de óleo a volatilização é um fator importante na remoção dos hidrocarbonetos já que os compostos com maior pressão de vapor vão evaporar mais facilmente. A quantidade evaporada pode variar de 10% para óleos crus até 75% para os óleos leves (Ferreira, 1995). Entretanto, a volatilização não provoca uma redução significativa dos hidrocarbonetos com mais de quatro anéis benzênicos (Azevedo, 1998).

A solubilidade é de grande importância no comportamento de compostos orgânicos no ambiente aquático. Apesar de, como um grupo, serem considerados hidrofóbicos, os HPAs apresentam uma grande faixa de solubilidade em água. Segundo Varanasi (1989), Whitehouse, em 1984, demonstrou que existe uma relação inversamente proporcional entre salinidade e solubilidade dos HPAs, como previsto pela teoria de *salting out*, onde a adição de eletrólitos na fase aquosa diminui a solubilidade dos HPAs. A solubilidade pode variar por um fator de até dois na faixa de salinidade de 0 a 36 ‰. Já a variação da solubilidade dos HPAs com a temperatura pode chegar a um fator de cinco.

Como compostos com baixa solubilidade em água tendem a se ligar com o material particulado presente, o comportamento de partição dos HPAs entre água, sedimento e biota é principalmente determinado pelo conteúdo lipídico e de carbono orgânico presentes.

Um importante parâmetro é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Este descreve a tendência de partição de um composto entre a fase orgânica e uma fase aquosa e é relacionado à solubilidade (S) pela Equação:

$$\log K_{ow} = a - b (\log S) \quad (1)$$

onde a e b são constantes e S é a solubilidade do compostos em água.

Este coeficiente pode ser relacionado ao coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}), pela Equação (2). Esta equação descreve a tendência de um composto orgânico ser adsorvido no solo ou sedimento quando em contato com água, quando o conteúdo de carbono orgânico do sorvente (f_{oc}) é conhecido:

$$K_{oc} = f_{oc} \times K_{ow} \quad (2)$$

Vários mecanismos como a troca iônica, ponte de hidrogênio, transferência de carga, ligação covalente e adsorção hidrofóbica, controlam a interação da matéria orgânica dissolvida (DOM) com compostos orgânicos, aumentando a solubilidade dos HPAs na água, reduzindo sua volatilização e aumentando as taxas de fotólise (Haitzer *et al.*, 1998).

Segundo os autores *op citem*, apesar de aumentar a solubilidade dos HPAs em água a DOM nem sempre aumenta sua biodisponibilidade, uma vez que nem sempre há tempo suficiente para o xenobiótico se dissociar do complexo DOM/substância química e se difundir pelas membranas das guelras dos peixes, por exemplo.

Além da volatilização e solubilização, os HPAs podem sofrer transformações fotoquímicas e metabólicas no ambiente aquático. Os HPAs expostos à luz do sol podem ser convertidos à compostos polares por foto-oxidação ou fotólise, durante a permanência desses na zona eufótica¹, onde há

¹ zona eufótica: camada de mar ou lago penetrada pela luz solar com intensidade suficiente para permitir a fotossíntese.

luz para que estes processos ocorram. Já os HPAs que permanecem pouco tempo na coluna d'água são mais resistentes à foto-oxidação (Sauer *et al.*, 1993 *apud* Ke *et al.*, 2002).

Na transformação metabólica os HPAs são degradados através de reações de alguns organismos aquáticos, envolvendo a participação de enzimas específicas. De 40 a 80% do óleo cru pode ser degradado por ação microbiana (Hoffman, 2003).

Em relação a biota, os HPAs podem ser bioacumulados. Para que haja a bioacumulação de um xenobiótico, a taxa de assimilação deve exceder a taxa de eliminação deste. Muitos compostos lipofílicos como os HPAs, podem se acumular quase que indefinidamente, se o organismo não for capaz de transformá-los em metabólitos hidrofílicos, que são mais facilmente excretados.

Os peixes são capazes de metabolizar hidrocarbonetos e só o acumulam em áreas muito poluídas. Já os organismos invertebrados têm metabolismo mais lento acumulando maiores quantidades de HPAs (Meador *et al.*, 1995).