

2. Revisão Bibliográfica: O Carbono Negro, suas características, comportamento e interações no meio ambiente.

2.1. Introdução

O termo carbono negro (BC) não se refere a um composto químico específico ou a um grupo de compostos com características bem definidas. Contudo, é uma expressão genérica usada para descrever um contínuo de espécies de carbono reduzido, altamente condensado, remanescente da combustão incompleta de uma variedade de combustíveis fósseis e de biomassa, como está representado na Figura 2.1 (Elmqvist *et. al.* 2004; Lima, 2004; Elmqvist, 2007).

Várias terminologias têm sido utilizadas para definir esse resíduo altamente condensado. Dependendo do processo estudado ou métodos de análises aplicados, inclui termos como fuligem, carbono elementar, carbono negro, carvão mineral e carvão vegetal, entre outros. (Schmidt, 2000; Lima, 2004).

Este contínuo se estende da própria biomassa levemente queimada e degradável à altamente condensada fuligem refratária, incluindo também produtos tais como o querogênio, coque, cenosferas, cinzas e carvão vegetal e mineral que tenham sofrido alguma forma de combustão (Masiello, 2004; Forbes *et. al.*, 2006; Gonzáles-Vila *et. al.* 2009).

Os combustíveis baseados em carbono que produzem estes tipos de partículas podem ser separados em: i) materiais sólidos tais como carvão mineral, carvão vegetal, madeira, grama e folhas; ii) materiais fluidos tais como petróleo, gasolina, diesel e iii) materiais gasosos (Elmqvist, 2007).

Por ser uma mistura quimicamente heterogênea, formada por um elevado conteúdo de carbono e dominada por estruturas altamente aromáticas com poucos grupos funcionais reativos, o BC é relativamente inerte (bio)quimicamente e termalmente ao longo do tempo, exibindo um alto grau de resistência a oxidantes químicos (Gélinas *et. al.*, 2001).

Desta forma, o BC é preservado por longos períodos de tempo em registros geológicos que excedem a 1000 anos, podendo persistir por mais de uma sedimentação, ressuspensão e ciclos de intemperismo, fazendo com que seus registros proporcionem uma melhor estimativa do carbono orgânico marinho depositado e possam conter informações paleoambientais, consistindo assim, em um importante componente no ciclo global do carbono nas escalas de tempo históricas (Middelburg *et. al.*, 1999; Gélinas *et. al.*, 2001; Forbes *et. al.*, 2006).

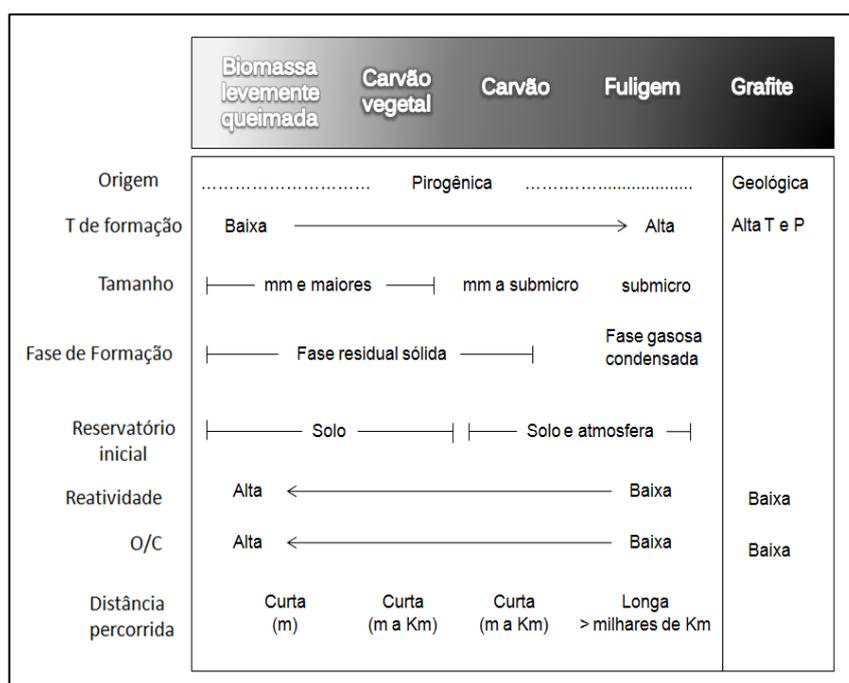


Figura 2. 1. Relação entre o contínuo de produtos de combustão, que se estende da lábil e levemente queimada biomassa aos altamente refratários fuligem e grafite e os seus principais fatores de formação e deslocamento. Figura adaptada de Lima, 2004; Masiello, 2004; Elmquist, 2007. Modificado.

O carbono pirogênico pode ser formado por dois caminhos fundamentalmente distintos. Resíduos sólidos de carbonização direta do material vegetal são denominados char-BC, enquanto a parte fuliginosa (soot-BC) é formada via recondensação de partículas voláteis. A distinção entre suas partículas é resultante das diferenças em suas propriedades químicas e físicas, tais como, o tamanho da partícula, temperatura de formação, morfologia, grau de aromaticidade, área superficial, densidade, proporção molar carbono/hidrogênio

(C/H) e razão molar carbono/oxigênio (C/O) (Eglington & Repeta, 2003; Elmquist *et. al.*, 2004; Preston & Schmidt, 2006; Leifeld, 2007; Han *et. al.*, 2009).

Embora as características do BC sejam extremamente variadas, as partículas geralmente possuem uma estrutura tridimensional, composta de lâminas aromáticas planares e sobrepostas, de forma que o aumento da aromaticidade é diretamente proporcional à elevação das resistências térmica e química, o que nos leva a compreender a razão de materiais mais condensados como a fuligem e o grafite, serem resistentes em temperaturas iguais ou em alguns casos, superiores a 375°C (Figura 2.2) (Masiello, 2004; Koelmans *et. al.*, 2006).

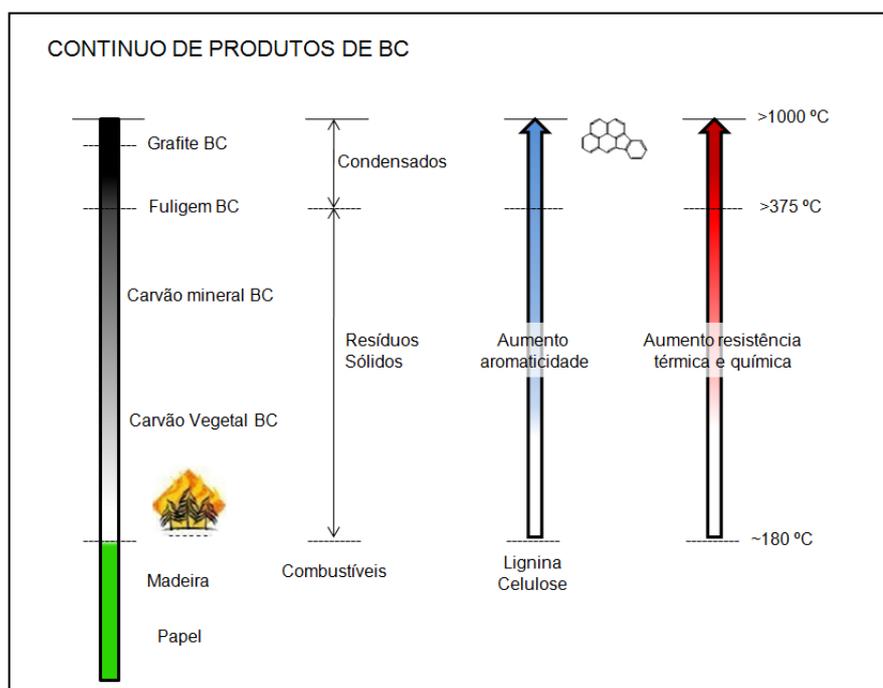


Figura 2. 2. Características de resistência dos produtos de BC. (Fonte: www.geo.unizh.ch/physbringtrial.html (2005) apud Luz, 2007). Modificado.

2.2. Diferenças entre Charr-BC e Soot-BC

Charr-BC e *Soot-BC* são termos utilizados para diferenciar o material residual menos refratário do mais condensado no contínuo de produtos de combustão incompleta, sendo estes caracterizados por suas respectivas fontes de produção.

A característica comum que define a biomassa alterada pela queima (*char-BC*) é a presença de estruturas de anéis aromáticos fundidos. Esta fase residual que permanece após a combustão incompleta de material vegetal é composta de partículas grandes, variando de 1-100 μm , sendo formado em baixas temperaturas, o que significa que o seu precursor não é completamente destruído e algumas características morfológicas podem persistir mesmo depois da queima. A área superficial de char-BC produzido sinteticamente é altamente variável (1,3 a 424 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e, assim como o natural, suas características dependem do material precursor, temperatura de combustão e o tempo de duração da combustão (Elmqvist, 2007; Han *et. al.*, 2009)

A Figura 2.3 traz uma representação da extensão de queima do char-BC que é produzido pela oxidação do carbono na superfície de combustíveis sólidos. À medida que a alteração térmica aumenta, estruturas de pequenos grupos aromáticos interligados (Figura 2.3a) dão lugar a grandes folhas de “grafite” (Figura 2.3b), de forma que o BC formado pela queima de biomassa consiste freqüentemente na formação de pilhas de “pacotes” desordenados (Figura 2.3c) (Schmidt, 2000; Fernandes *et. al.*, 2003; Preston & Schmidt, 2006).

A fração fuliginosa (*soot-BC*) tem sido identificada como uma forma impura de carbono com uma estrutura semelhante a do grafite, formada durante combustão em chama como nas refinarias e em combustão interna de motores (Andreae & Gelencsér, 2006).

São partículas sub-micrométricas formadas em altas temperaturas por recombinação, coagulação, dimerização e/ou condensação de moléculas acetilênicas e hidrocarbonetos na fase gasosa, seguido pelo desenvolvimento e acúmulo das camadas aromáticas, o qual proporciona o crescimento de esferas com estruturas semelhantes a da cebola (Figura 2.3d), que se aglomeram em estruturas secundárias de 0,1-1 μm (Figura 2.3e) com o interior pouco cristalizado e a camada exterior bem cristalizada, contendo em sua superfície, grupos funcionais reativos oxigenados (ex: carbonilas, carboxilas e éteres) (Neff, 1979;

Fernandes *et. al.*, 2003; Rust *et. al.*, 2004; Elmquist *et. al.*, 2004; Preston & Schmidt, 2006; Elmquist, 2007; Han *et. al.*, 2009). Sua composição química inicial depende intensamente de sua fonte: algumas fontes podem produzir carbono elementar quase puro, enquanto outras produzem partículas compostas por 50% de matéria orgânica. (Andreae & Gelencsér, 2006).

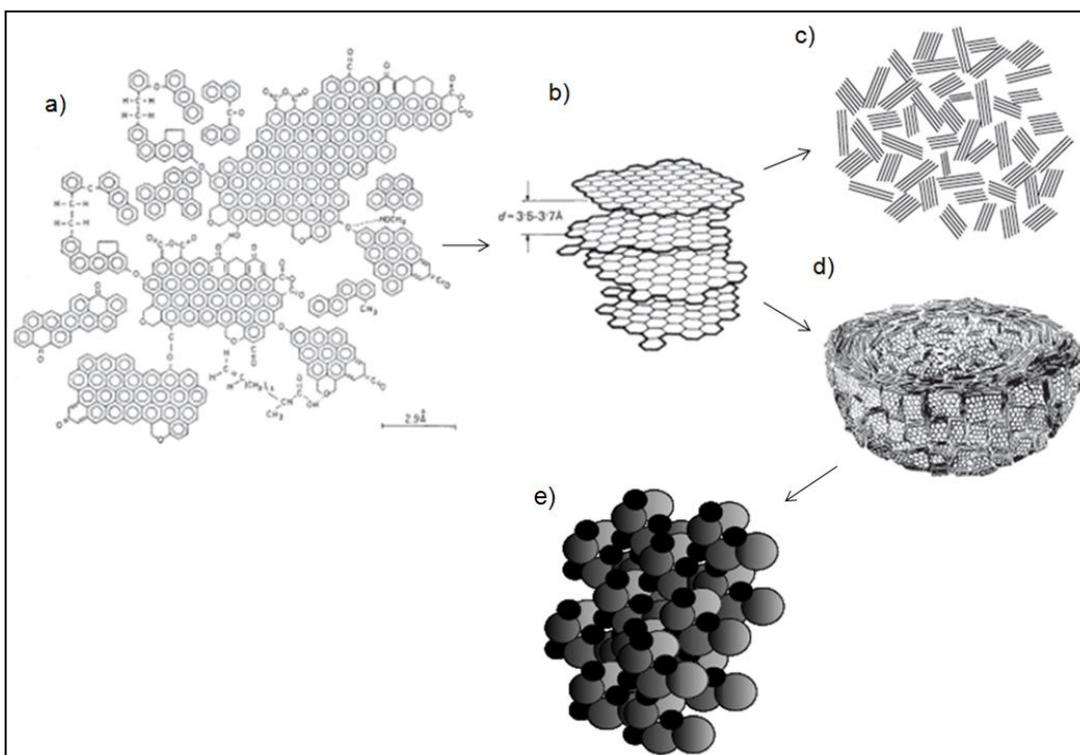


Figura 2. 3. Unidades estruturais básicas na formação de BC. a) BC formado em laboratório (camada aromática); b) unidades de base estrutural de três ou quatro camadas; c) unidades de estruturas básicas de char-BC orientadas aleatoriamente; d) partícula primária da fuligem, com características de formação semelhante a estrutura da cebola com várias camadas de condensação; e) conglomeração de partículas primárias de soot-BC. Fonte: Schmidt, 2000; Preston & Schmidt, 2006; Elmquist, 2007. Modificado.

Assim como o contínuo de BC, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) também podem ser formados a partir de processos de combustão, envolvendo a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados (Lopes e Andrade, 1996; Mitra *et. al.*, 2002).

2.3. BC no meio ambiente

As partículas pirogênicas de carbono têm sido amplamente distribuídas em vários compartimentos ambientais, o que permite que estejam presentes na atmosfera, gelo, solos e sedimentos, devido a sua capacidade de ser transportada por longas distâncias e sua suposta resistência a ataques químicos e biológicos (Verardo, 1997; Middelburg *et. al*, 1999; Kim *et. al*, 2004; Koelmans *et. al*, 2006).

Estudos recentes indicam que BC compõe uma fração significativa do carbono existente na superfície da Terra, podendo representar 12-31% do carbono orgânico total (TOC) compreendido nos solos e sedimentos (Sun *et. al*, 2008).

Uma vez emitidas, as partículas de BC são disseminadas tanto por transporte aéreo quanto fluvial, podendo ser depositadas próximas as suas fontes de produção ou viajarem por vários quilômetros, estendendo-se até mesmo as partes mais remotas do oceano (Flores-Cervantes, 2008). Ao se estabelecerem em lagos ou rios, são transportadas através da coluna d'água, tornando-se parte do registro sedimentar. Caso não sofram perturbações, as partículas ficam retidas no sedimento. A idade do sedimento e a quantidade de partículas de carbono podem então ser usadas para criar um registro histórico de poluição de carbono referente à área de onde este se encontrava (Kralovec *et. al*, 2002).

Uma multiplicidade de mecanismos pode introduzir o BC na região costeira e oceânica adjacente. A Figura 2.4 mostra um esquema simplificado do ciclo do BC, retratando suas fontes, principais reservatórios, e possíveis fluxos.

O tamanho da partícula é essencial para determinar a distância de seu deslocamento (Masiello, 2004). As partículas milimétricas de carvão vegetal tendem a depositar-se fora da atmosfera, sendo preferencialmente dispersas próximas à sua fonte produtora, refletindo o histórico de queima dos ecossistemas locais. A menos que o processo de combustão ocorra próximo a lagos e oceanos, o reservatório inicial para as partículas maiores de BC é o solo. As partículas sub-micrométricas (fuligem de combustíveis fósseis), permanecem suspensas na atmosfera por meses caso não sofram oxidação ou precipitação por águas das chuvas. (Mannino & Harvey, 2004 e Masiello, 2004).

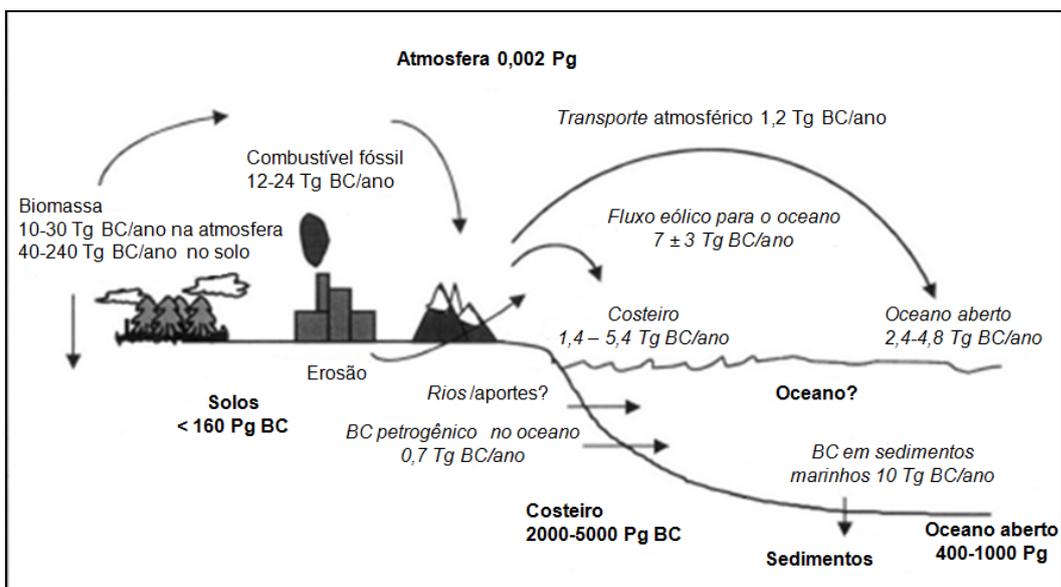


Figura 2. 4. Ciclo do BC no ambiente: fontes, fluxos e principais reservatórios. As fontes estão em texto normal, os fluxos (com quantidades ainda não tão bem definidas) estão em itálico e os reservatórios em negrito. Fonte: Flores-Cervantes, 2008. Modificado.

Com isso, muito do BC existente em sedimentos marinhos, tem sido atribuído à deposição atmosférica de fuligem e, em algumas áreas, ao fluxo do BC remobilizado do solo transportado por vias aéreas ou pela água, e também, ao fluxo de querogênio intemperizado (Simpson, 2004 e Haberstroh *et. al*, 2006).

Considerando o fato de vários modelos de cálculo sugerirem que mais de 90% da deposição de BC ocorra em placas continentais, sem dúvida, o BC pode contribuir de forma significativa para o conteúdo de matéria orgânica presente nos sedimentos marinhos (González-Vila *et. al*, 2009), que representam um amplo reservatório de carbono na Terra, sendo particularmente significantes para a circulação e distribuição de material termogênico (Dittmar, 2008). O BC possui a capacidade de se ligar a poluentes e substâncias orgânicas em geral (Haberstroh *et. al*, 2006), com isso, a matéria orgânica dissolvida é capaz de atuar como um importante meio de transporte para o BC.

Desde que o BC seja encontrado em sedimentos costeiros ou de oceano aberto, é razoável assumir que este viaje através da coluna d'água no oceano. No entanto, pouco se investigou sobre suas medições na coluna d'água do mar. Como resultados disso, não são conhecidos: (1) a importância relativa do transporte de BC para o mar através dos rios versus a sua entrada pela

atmosfera; (2) a concentração e o tempo de residência do BC na coluna d'água oceânica; (3) a contribuição do BC ao carbono orgânico particulado (POC) e (4) se algum mecanismo de transformação de BC pode ocorrer dentro da coluna de água (Flores-Cervantes, 2008).

Assim, apesar da grande incerteza associada com as estimativas quantitativas do fluxo e quantidade de BC nos ambientes terrestres e aquáticos, o crescimento das evidências sugere que o BC exerce um importante papel nos ciclos biogeoquímicos globais do carbono e oxigênio devido a sua importante contribuição ao retardamento da ciclagem dos reservatórios de carbono orgânico (OC) (Gélinas *et.al.*, 2001).

As emissões de BC têm aumentado de forma considerável em relação ao século passado e são estimadas ser entre 6 e 24 Tg BC.ano⁻¹ para combustíveis fósseis e de 50-270 Tg BC.ano⁻¹ para combustíveis derivados de biomassa. Embora ainda não se tenha um valor exato para o fluxo de BC através dos rios, estima-se que a quantidade de OC altamente refratário produzido seja da mesma ordem de magnitude do transportes fluvial de carbono orgânico particulado (POC) para o oceano. (Flores-Cervantes *et. al*, 2009)

O tempo de residência do BC em ambientes terrestres e oceânicos pode durar por vários milhões de anos, exercendo uma grande influência no ciclo global do carbono (Sun *et. al*, 2008). Desta forma, o BC representa um significativo reservatório de carbono, já que a queima de vegetação e a combustão do carvão transferem carbono do ciclo de carbono biológico-atmosférico, que é um ciclo relativamente rápido, para o ciclo do carbono geológico, que se refere a algo em longo prazo (Masiello, 2004; Middelburg *et. al*, 1999).

Alguns estudos laboratoriais têm mostrado que a proporção deste reservatório depende do quão facilmente BC é oxidado, já que a fuligem (uma das formas do BC) pode ser oxidada a espécies solúveis na presença de ozônio, fazendo com que o carbono retorne mais rapidamente a sua forma disponível (Kim *et. al*, 2004).

O BC tem sido reconhecido por catalisar várias reações químicas na atmosfera tais como formação de ácido nítrico, que contribui para a fotoquímica do ozônio e formação de smog. Além disso, ele é um importante constituinte de aerossol, altamente capaz de absorver radiação solar influenciando negativamente o clima. Recentemente, foi mostrado que a sua precipitação na neve pode ser responsável por 25% do aquecimento global observado nos dois séculos passados, devido à redução da refletância da luz solar no gelo do ártico.

E finalmente, o BC tem sido reportado como a causa de várias doenças respiratórias e cardiovasculares em seres humanos. (Koelmans *et. al*, 2006).

Apesar dos efeitos prejudiciais do BC, ele também pode atuar de forma positiva no meio ambiente. Materiais como fuligem de diesel, fuligem de carvão e carvão vegetal oferecem a mais importante fase de ligação para os HPAs (Cornelissen *et. al* 2004b e Koelmans *et. al*, 2006), de forma que a capacidade de sorção destes materiais, que são constituídos quase que inteiramente de BC, tem sido observada ser de 10-1000 vezes mais forte do que a sorção em outras formas de OC, como, por exemplo, substâncias húmicas e fúlvicas, para compostos planares (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (PCBs), dibenzo-p-dioxinas e furanos polibrominados e difenileteres), ou mesmo pesticidas não planares como Diuron (Cornelissen *et. al*, 2004b).

As características do sedimento também são responsáveis por influenciar a disponibilidade de substâncias hidrofóbicas orgânicas, de forma que a distribuição do BC em sua superfície pode afetar significativamente a distribuição, especiação e biodisponibilidade de PCBs e HPAs em um grau muito maior que a matéria orgânica amorfa, que é principalmente de origem biológica. (Middelburg *et. al*, 1999; Moermond *et. al*, 2005).

2.4. HPAs: Formação, características, importância ambiental e relação com o Carbono Negro.

As primeiras investigações sobre os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) tiveram início em 1775 com Sir Percival Poot, quem atribuiu o câncer presente em limpadores de chaminés, na cidade de Londres, à exposição à fuligem e cinzas. Investigações posteriores sugeriram que os agentes causadores presentes nestes materiais seriam os HPAs (Connell, 2005).

Os HPAs são poluentes orgânicos de extrema importância, sendo um dos grupos de contaminantes ambientais marinhos mais amplamente estudados (Sisino *et. al*, 2003). São substâncias orgânicas contendo somente carbono e hidrogênio em sua estrutura, compostos por dois ou mais anéis fundidos. Cada anel contém 5 ou 6 átomos de carbono (HPAs parentais), onde o naftaleno é o composto mais simples deste grupo. Os anéis podem ou não estar substituídos

por cadeias alifáticas, sendo denominados HPAs alquilados, como por exemplo, os derivados metílicos de naftaleno e fenantreno, ou ainda, conter heteroátomos como enxofre e oxigênio. (Martins, 2005; Meniconi, 2007).

Os HPAs são usualmente introduzidos no ambiente como resultado de atividades antropogênicas, que aumentaram drasticamente nas últimas duas décadas. Porém, existe uma ampla gama de caminhos pelo qual os HPAs podem ser introduzidos no ambiente, sendo eles fundamentalmente de natureza diagenéticas, petrogênica e pirogênica (Colombo *et. al.*, 1989; Benlahcen *et. al.*, 1997; Karacik *et. al.*, 2009).

A contribuição de fontes naturais de HPA é muito limitada, ocorrendo pela queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas, e em menor escala, pela diagênese da matéria orgânica e pela biossíntese por bactérias, fungos e algas. As fontes antropogênicas, representam o principal processo de emissão de HPAs, de forma que a pirólise da madeira para a produção de carvão; transporte, estocagem e refino de petróleo (que podem acidentalmente acarretar em alguns derrames), incineração de resíduos domésticos e industriais, queimadas e geração de energia via combustíveis fósseis constituem as principais atividades introdutoras de HPAs no ambiente (Neff, 1979; Lopes e Andrade, 1996; Benlahcen *et. al.*, 1997; Liu *et. al.*, 2000; Mazeas & Budzinski, 2001; Wu *et. al.*, 2001; Sisino *et. al.*, 2003, Lima, 2004; Boonyatumanond *et. al.*, 2007).

Kennedy (1997) e Richter & Howard (2000) retratam a formação de HPAs como sendo intrínseca à formação de material fuliginoso, onde a primeira etapa para a produção da fuligem é a formação das primeiras espécies aromáticas e de hidrocarbonetos alifáticos.

A formação dos HPAs durante o processo de pirólise, muitas vezes é devida a elevada presença de alcanos e de hidrocarbonetos em combustíveis e materiais vegetais, que durante o processo de combustão, é aquecido a altas temperaturas (maiores que 500°C), onde algumas ligações C-C e C-H são quebradas, resultando na formação de moléculas orgânicas menores e menos estáveis, sob a forma de radicais livres, como foi citado no item 2.2. (Connell, 2005 e Neff, 2005).

Caso o processo de combustão dos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis ocorresse de forma completa, resultaria na total oxidação do carbono e do hidrogênio presentes em dióxido de carbono e vapor d'água, (Connell, 2005).

Porem, na maioria das vezes, a quantidade de oxigênio presente durante este processo não é o suficiente, ou pode não estar bem distribuído no ambiente de queima, de forma que os fragmentos de radicais livres não são capazes de reagir eficientemente com o oxigênio. Sendo assim, muitos destes fragmentos reagem com outros fragmentos próximos, que podem ser outros radicais livres formados a partir do hidrocarboneto inicial como mostra a Figura 2.5, (Connell, 2005), que segundo Macadam, (1997) é a “chave” responsável pelas reações de polimerização para a formação e crescimento de HPAs.

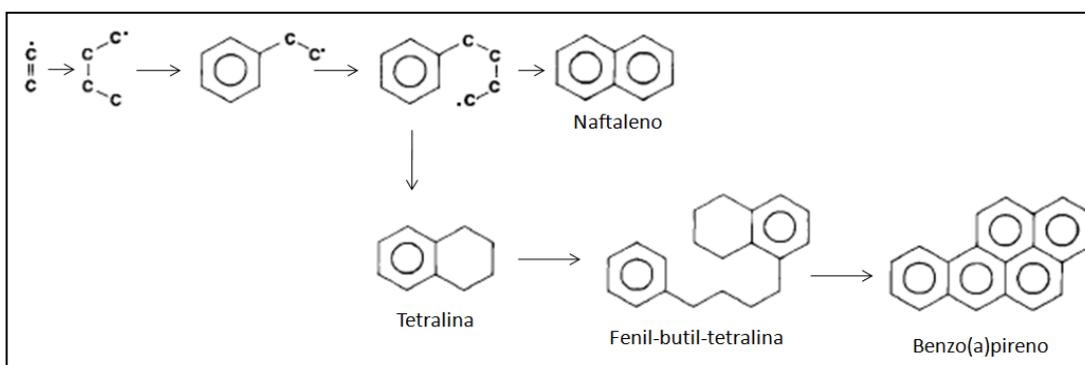


Figura 2. 5. Mecanismo de formação de HPAs por meio de pirólise. Fonte: Connell (2005). Modificado.

Desta forma, as espécies aromáticas crescem e se tornam mais estáveis com a adição de espécies alquiladas menores, formando HPAs maiores, como foi demonstrado anteriormente na Figura 2.3. A variedade de HPAs formados vai depender das condições existentes no momento de queima, e estes, participam ativamente como precursores moleculares da fuligem em seu processo de nucleação (Lima, 2004) como é exemplificado na Figura 2.6.

Os HPAs podem ser formados por alguns processos distintos durante a formação geológica de combustível fóssil. No processo de desenvolvimento do carvão e do petróleo, o material biológico é quebrado pela ação moderada da pressão e da temperatura (menos que 200°C). Sob estas condições, os HPAs podem ser produzidos por mecanismos similares aqueles que envolvem a combustão incompleta. Devido às baixas temperaturas envolvidas, as transformações ocorrem em uma proporção muito menor (Connell, 2005).

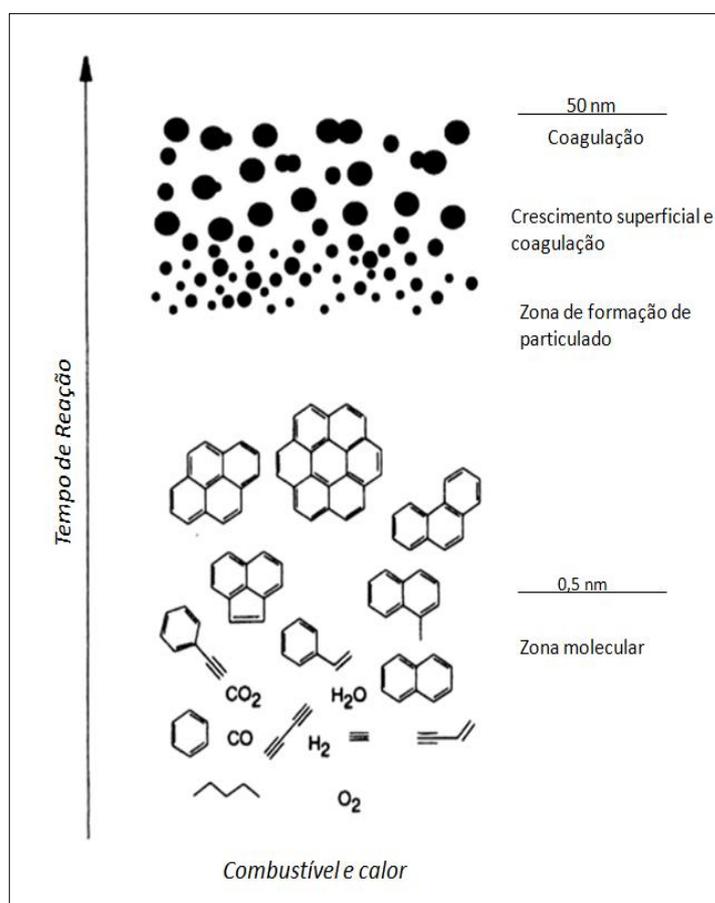


Figura 2. 6. Formação de HPAs por diferentes rotas e posterior formação de fuligem durante o processo de combustão. Fonte: Ritcher & Howard, 2000.

As propriedades físicas e químicas dos HPAs são determinantes em seu transporte, distribuição e comportamento nos diversos compartimentos ambientais, sendo responsáveis por características como resistência às reações de oxidação, redução, vaporização e solubilidade. (Neff, 1979; Neff, 2002).

Duas classes de HPAs podem ser distinguidas baseadas em suas propriedades e peso molecular: HPAs de baixo peso molecular e HPAs de alto peso molecular. O primeiro grupo é caracterizado por conter de dois a três anéis benzênicos e por possuírem uma toxicidade significativamente aguda. São formados em baixas temperaturas de alteração térmica da matéria orgânica (ex.: formação de combustível fóssil) existindo também sob a forma de homólogos alquilados. Inversamente, os processos de combustão em elevadas temperaturas

produzem os HPAs de alto peso molecular com quatro a seis anéis, possuindo um mínimo de produtos alquilados (Readman *et. al.*, 2002 e Silva *et. al.*, 2007).

O aumento no número de anéis aromáticos na estrutura dos HPAs proporciona uma menor susceptibilidade à degradação por microrganismos como foi demonstrado por Herbes & Schwall (1978), o que pode ser entendido como uma maior resistência a reações de óxido-redução, de forma que os compostos com uma menor taxa de aromatização, como os HPAs petrogênicos - geralmente são abundantes em compostos de baixo peso molecular - estão mais propensos a degradação química e microbiológica, encontrando-se facilmente suscetíveis a ação do tempo, quando comparado a HPAs de alto peso molecular (Zakaria *et. al.*, 2001).

Os HPAs são geralmente sólidos, e o seu ponto de fusão aumenta com o aumento da massa molecular. Quanto maior a massa e o tamanho da molécula, menores são a solubilidade em água e a pressão de vapor, sendo estes, fatores importantes que influenciam no comportamento ambiental destes compostos (Connell, 2005). Desta forma, compostos de baixa massa molecular são mais voláteis, mais hidrofílicos, possuindo uma maior solubilidade em água do que aqueles de maior massa molecular (Nudi, 2005).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), indica o grau de hidrofobicidade de um composto, que no caso dos HPAs, são números bem elevados, demonstrando uma grande afinidade lipofílica (USDHHS, 1995). Já o coeficiente de partição com o carbono (K_{OC}), que indica o potencial do composto em se ligar ao carbono orgânico do sedimento, possui valores entre 10^5 e 10^6 para hidrocarbonetos com 4-6 anéis aromáticos, indicando uma forte tendência de serem adsorvidos ao carbono orgânico (USDHHS, 1995).

Devido a sua natureza hidrofóbica e a sua afinidade com o carbono orgânico, os HPAs tornam-se rapidamente associados com partículas orgânicas e inorgânicas suspensas na coluna d'água, proporcionando uma subsequente deposição no sedimento, que por sua vez, age como um sorvedouro para poluentes aéreos e aquáticos (Neff, 1979; Guinan *et. al.*, 2001; Notar *et. al.*, 2001).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - USEPA) classifica 16 deles como compostos poluentes de prioridade ambiental que devem ser freqüentemente monitorados devido as suas características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas. A Figura 2.7 ilustra as fórmulas estruturais e a nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), enquanto a Tabela 2.1 mostra algumas

propriedades físico-químicas destes compostos (Tam, 2001, Meniconi, 2007; Silva *et. al.*, 2007).

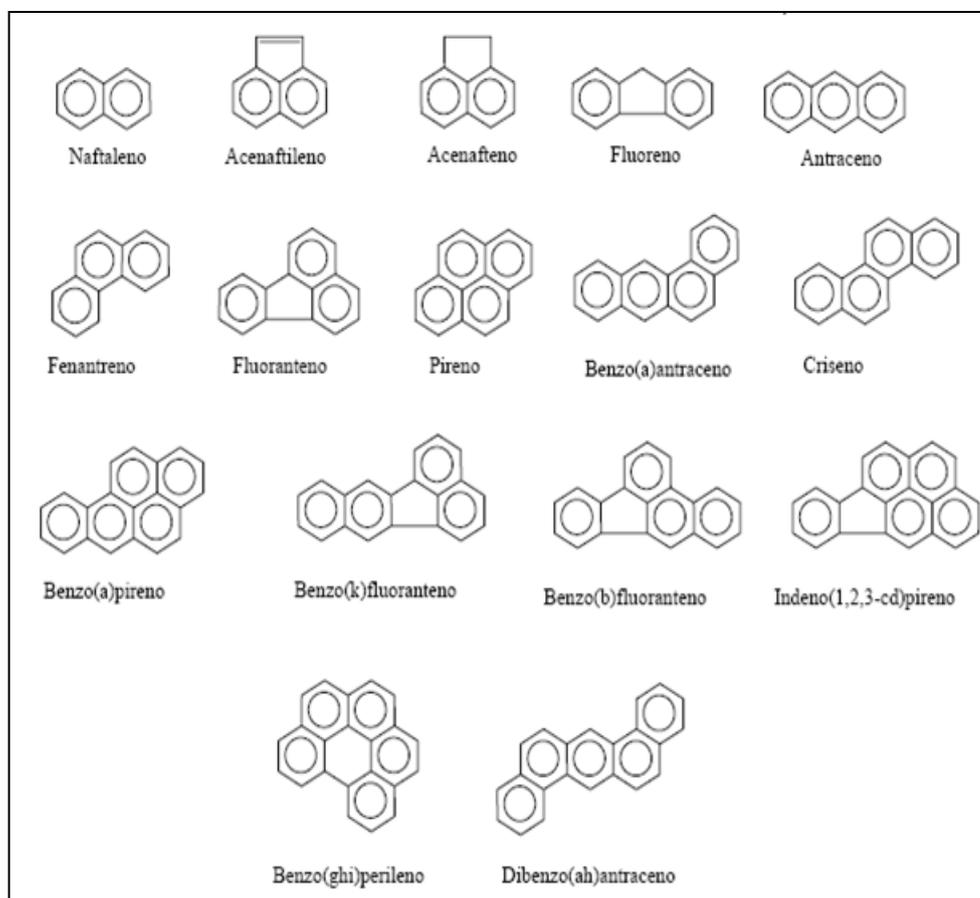


Figura 2. 7. Estrutura dos 16 HPAs considerados como poluentes prioritários sob aspecto ambiental. (Fonte, Yamada, 2006). Modificado.

Tabela 2. 1 Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA. (C.-carcinogênico; T.-tóxico; M.-mutagênico)

HPA	Massa Molecular (g.mol ⁻¹) ^(a)	Ponto de Fusão (°C) ^(a)	Ponto de Ebulição (°C) ^(a)	Pressão de Vapor (Pa, sólido) ^(a)	Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹) ^(a)	Solubilidade em água (mg . L ⁻¹) ^(b)	(log K _{ow}) ^(b)	(log K _{oc}) ^(b)	Efeito ^(c)
Naftaleno	128	80	218	10,4	43,01	30	3,42	3,11	T
Acenaftileno	152	92	270	0,9	8,4	3,93	4,07	1,40	M
Acenafteno	154	96	277	0,3	12,17	3,47	3,92	3,66	M
Fluoreno	166	116	295	0,09	7,87	1,98	4,18	3,86	M
Antraceno	178	216	340	0,001	3,96	7.10 ⁻²	4,51	4,15	M
Fenantreno	178	101	339	0,002	3,24	1,29	4,60	4,15	T/M
Fluoranteno	202	111	375	1,2.10 ⁻³	1,037	2,6.10 ⁻¹	5,22	4,58	C/M
Pireno	202	156	360	0,0006	0,92	1,4.10 ⁻¹	5,18	4,58	C/M
Benzo(a)antraceno	228	160	435	2,8.10 ⁻⁵	0,581	1,4.10 ⁻²	5,61	5,30	C/M
Criseno	228	255	448	5,7.10 ⁻⁷	0,065	2.10 ⁻³	5,91	5,30	C/M
Benzo(b)fluoranteno	252	168	481	6,7.10 ⁻⁵ (20°C) ^(b)	5,1.10 ⁻⁵ ^(b)	1,2.10 ⁻³	6,12	5,74	C/M
Benzo(k)fluoranteno	252	217	481	5,2.10 ⁻⁸	0,016	4,5.10 ⁻⁵ (20°C)	6,84	5,74	C/M
Benzo(a)pireno	252	175	495	7. 10 ⁻⁷	0,046	3,4.10 ⁻⁵	6,52	6,74	C/M
Benzo(g,h,i)perileno	276	277	545 ^(b)	1,4.10 ⁻⁸ ^(b)	0,075	2,7. 10 ⁻⁵ (20°C)	7,15	6,20	C
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	163,6 ^(b)	536 ^(b)	1,3.10 ⁻⁸ (20°C) ^(b)	-	2,9. 10 ⁻⁵ (20°C)	6,58	6,20	C
Dibenzo(a,h)antraceno	278	267	524	3,7.10 ⁻¹⁰	-	7,0.10 ⁻⁶	6,51	6,52	C/M

^(a) Latimer *et. al.*, 2003; ^(b) Yamada, 2006; ^(c) Nudi, 2005.

A identificação das fontes específicas dos HPAs é uma importante questão ambiental. Esta identificação pode ser feita analisando a composição química dos compostos de hidrocarbonetos encontrados nos sedimentos, pois refletem a contribuição relativa de diferentes fontes naturais e antropogênicas (Colombo *et. al.*, 1989; Hostettler *et. al.*, 1999).

A maioria dos HPAs encontrados em ambientes aquáticos é originária de fontes pirogênicas (EPA, 2003). Segundo Neff, (1979) e Latimer *et. al.* (2003) grande parte dos HPAs que entram neste sistema permanecem próximos às suas fontes, sendo amplamente encontrados em grandes concentrações em estuários e ambientes costeiros próximos aos centros urbanos, onde a sua entrada é feita a partir das bacias hidrográficas e da atmosfera.

A presença de HPAs petrogênicos no ambiente marinho parece estar relacionada às características do local ou às fontes pontuais como refinarias ou outras indústrias do petróleo adjacentes às estradas e rotas de navegação, o que contrasta com os de fonte pirogênica que ocorrem em uma escala geográfica mais ampla (EPA, 2003).

De acordo com Reddy *et. al.* (2002), registros sedimentares e de gelo de BC e HPAs revelaram que a emissão destas espécies aumentou drasticamente durante o século passado. No hemisfério norte, o aumento iniciou em 1880, atingindo concentrações máximas entre as décadas de 1950 e 1960, período marcado por uso intensivo de carvão como fonte energética, havendo posteriormente uma queda lenta até o presente.

As fontes veiculares de emissão possuem uma grande importância devido à complexidade e quantidade cada vez maior de material lançado na atmosfera (Lopes & Andrade, 1996). Segundo Hwang *et. al.* (2006), o aporte global de HPAs provenientes de fontes estacionárias vem diminuindo desde a década de 1940, devido às modificações no uso de combustíveis, passando do carvão para o petróleo. Porém, as emissões por fontes móveis podem ser responsáveis pelo recente aumento das concentrações de HPAs nos sedimentos, observado a partir da década de 1980, havendo uma correlação positiva entre o crescimento populacional e a expansão urbana com o aumento do tráfego veicular.

A distribuição, o destino e a persistência dos HPAs no ambiente são determinados por fatores físicos, químicos e bióticos. Em comparação com os petrogênicos, os pirogênicos são encontrados mais extensivamente no registro

sedimentar e parecem ser menos vulneráveis a degradação biótica e abiótica. (Tam *et. al.*, 2002; EPA, 2003)

O transporte dos HPAs no meio ambiente (Figura 2.8) pode ocorrer de várias formas. O transporte atmosférico é importante, pois permite percorrer longas distâncias, podendo inclusive cruzar oceanos. Do compartimento atmosférico, os HPAs podem ser transferidos e depositados para os ambientes continentais e marinhos. A transferência destes compostos do ambiente continental para o marinho pode ocorrer, subseqüentemente, através da erosão dos solos seguido do transporte fluvial (Meniconi, 2007).

Uma vez liberados no ambiente, os HPAs podem ser dissipados por vários processos, dentre os quais incluem: volatilização, fotooxidação, oxidação química, sorção, lixiviação e biodegradação (Tam *et. al.*, 2002), fazendo com que tenham tempos de meia-vida e persistência muito diferentes uns dos outros (Zhou & Maskaoui, 2003). A degradação microbiológica também é considerada um processo de dissipação de HPAs, mas a estabilização por sorção em matrizes minerais e orgânicas no sedimento, bem como transformações abióticas também são importantes.

As características do ambiente marinho, por sua vez, influenciam na distribuição dos HPAs. De acordo com a composição química da água do mar, a ocorrência dos HPAs, certamente é encontrada em níveis de concentrações muito baixos ($<1\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), em contraste com outras matrizes aquosas tais como águas residuárias, águas de rios e sedimentos, onde a correspondente faixa de valores, dependendo da área de estudo, varia de $1\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para valores iguais ou maiores que $100\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ por peso seco. Devido as suas características hidrofóbicas, os HPAs tendem a ser adsorvidos sobre o material particulado, resultando em seu transporte e acumulação no sedimento (Nikolaou *et al.* 2009).

O teor de carbono orgânico presente nas partículas em suspensão ou no sedimento é um parâmetro importante, pois, quanto mais ricos em carbono orgânico forem os sedimentos ou partículas, mais forte será a afinidade dos HPAs por estes compartimentos (Meniconi, 2007). Vale à pena ressaltar que o tempo de contato entre estes compostos e sedimentos envelhecidos abaixo da superfície fortalece as interações entre o contaminante e a matriz, diminuindo a disponibilidade dos HPAs de acordo com a profundidade da coluna sedimentar (Meniconi,2007).

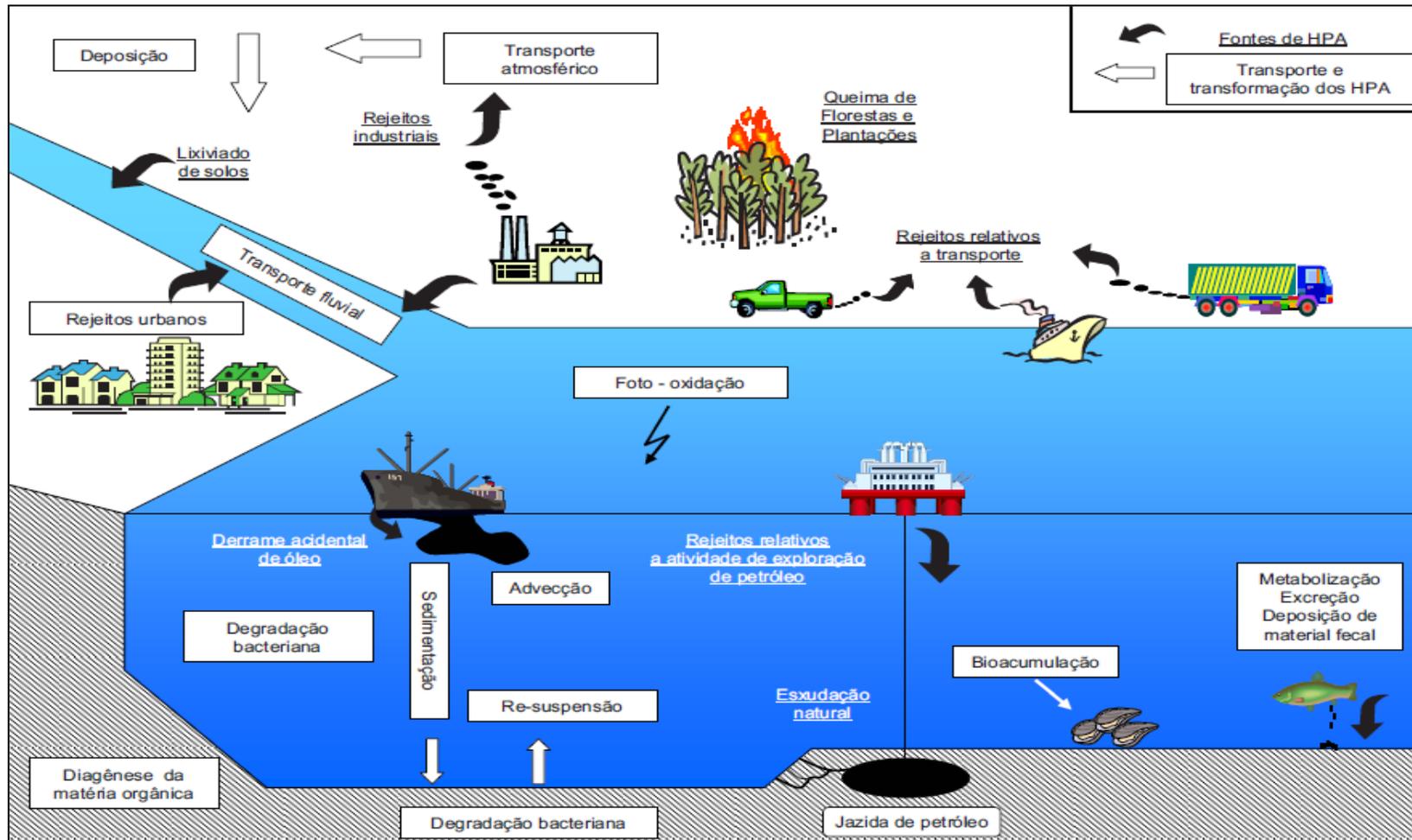


Figura 2. 8. Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Fonte: Nadalig (1998) *apud* Meniconi, 2007.

A distribuição granulométrica do sedimento é outro parâmetro que deve ser levado em consideração. Os sedimentos mais finos, com uma superfície de adsorção mais elevada, tendem a apresentar uma maior afinidade com os HPAs que os sedimentos de maior granulometria, concentrando, preferencialmente os compostos de maior massa molar (Meniconi, 2007).

2.5. Evolução das pesquisas sobre sorção e a relação com o Carbono Negro

A sorção é um processo que determina a distribuição de um poluente orgânico, limitando a sua degradação e disponibilidade no ambiente, influenciando na proporção e extensão que ocorre a bioacumulação nos organismos (Accardi-Day & Gschwend, 2002; Razzaque & Grathwohl, 2008; Noort, 2009).

O mecanismo pelo qual os HPAs são dispersos no ambiente aquático foi originalmente descrito como o particionamento entre uma fase aquosa e uma fase particulada, onde a fase aquosa é representada pelas águas intersticiais e a fase particulada seria representada pelo sedimento (Burgess, 2003).

Por volta de 1968, foi descoberto que a matéria orgânica (OM) em solos e sedimentos seria o principal fator controlador da sorção de compostos orgânicos (Conrelissen *et. al.*, 2005).

Tudo começou com a idéia de que a OM poderia se comportar como um solvente orgânico para particionamento com um sorbato, o que ocorreria de forma similar ao sistema octanol-água, onde compostos orgânicos apolares se distribuiriam entre a fase aquosa e um sorbente orgânico devido à incompatibilidade do sorbato com a fase aquosa. Baseados neste conceito, Karickhoff *et. al.*, 1979 e Chiou *et. al.*, 1979; sugeriram que o carbono orgânico em solos e sedimentos governaria a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos nos mesmos (Accardi-Day, 2003).

Com isso, foi proposto normalizar um coeficiente de partição sólido-água para o conteúdo de carbono orgânico total (TOC) do geosorbente, surgindo assim a base para a Teoria do Equilíbrio de Partição (EPT), onde somente um único coeficiente de partição para matéria orgânica seria o suficiente para quantificar o equilíbrio de distribuição de POPs individuais entre água e sedimento (Koelmans *et. al.*, 2006).

$$K_d = \frac{C_p}{C_d}$$

Onde:

K_d = Coeficiente de distribuição;

C_p = Concentração na fase particulada;

C_d = Concentração na fase dissolvida.

Os sedimentos naturais variam amplamente tanto em sua estrutura, quanto em sua composição química. Em adição ao material inorgânico que é universalmente presente na fase sedimentária, muitos sedimentos de águas superficiais contêm quantidades significativas de substâncias húmicas junto com outros compostos orgânicos oriundos de material vegetal terrestre. Além disso, o sedimento de locais próximos a despejos industriais freqüentemente possuem uma elevada carga de matéria orgânica originária de seus processos (Neilson, 1994).

A heterogeneidade do sedimento passou a ser cuidadosamente avaliada, visto que o conteúdo de matéria orgânica somada às partículas inorgânicas compõe a fase primária com que os HPAs irão se associar, sendo necessário a normalização de K_d para a concentração de partículas de carbono orgânico.

$$K_d = f_{OC} \cdot K_{OC}$$

Onde:

K_d = coeficiente de distribuição sólido-água;

f_{OC} = fração (massa) de OC na fase sólida;

K_{OC} = coeficiente de distribuição normalizado para o composto de interesse.

Nesta época, acreditava-se que o mecanismo de partição poderia proporcionar um processo de sorção linear e completamente reversível, não sendo sujeito a competição em quantidades diferente de contaminantes orgânicos hidrofóbicos solutos

por “sítios” de sorção. Acreditava-se também na hipótese da matéria orgânica sorvente natural ser relativamente homogênea e amorfa (Weber *et. al.*, 1999).

Este conceito pareceu ter uma boa funcionalidade, já que a maioria das medições de sorção, até então, eram realizadas em concentrações relativamente elevadas de compostos orgânicos (sorbatos), o que faria com que não houvesse competição por sítios específicos de sorção, sendo também empregados limitados tempos de contato entre o sorbente e o sorbato (Accardi-Dey, 2003; Conrelissen *et. al.*, 2005).

O modelo de particionamento também teve uma ampla utilização devido a sua simplicidade matemática e conceitual, empregando apenas um coeficiente de distribuição (K_d) para descrever a relação da concentração do soluto entre as fases sólida e líquida no equilíbrio (Webber *et. al.*, 1999).

A Teoria do Equilíbrio de Partição persistiu até o final da década de 1980, quando foi mostrado que um simples modelo de distribuição seria inconsistente com o comportamento observado (Weber *et. al.*, 1999). Percebeu-se também, que o processo de sorção era fortemente dependente tanto do conteúdo como da natureza da matéria orgânica presente no solo e no sedimento. (Grathwohl, 1990).

Havia observações conflitantes com o modelo de sorção de um único domínio, os quais incluíam elevados coeficientes de partição sedimento-água; competição na sorção das substâncias, isotermas de sorção não lineares e a ocorrência de múltiplas taxas de dessorção (Koelmans *et. al.*, 2006). Sendo assim, foi proposto que o conceito do OC ter propriedades de sorção homogênea universal com respeito à sorção de compostos orgânicos deveria ser modificado (Cornelissen *et. al.*, 2005).

Estudos realizados por Karichoff *et. al.* (1979/1981) e Chiou *et. al.* (1979) mostraram que os valores de K_{OC} para HPAs eram muito maiores do que os preditos baseados no modelo de particionamento, o que segundo Gustafsson, 1997, seria devido à presença de uma fase particulada fuliginosa na qual os HPA estejam associados de forma significativamente mais forte do que com a matéria orgânica natural (Accardi-Dey & Gschwend, 2002).

De acordo com essas observações, vários trabalhos sugeriram que a matéria orgânica seria constituída por uma mistura heterogênea de sorbentes (Pignatello & Xing, 1996; LeBouef & Weber, 1999), sendo assumido o modelo de dupla sorção, onde a OM é composta de dois domínios, como mostra a Figura 2.9.

O primeiro domínio é similar a interpretação original do OC no sedimento. Um domínio homogêneo, de absorção linear, não competitiva e completamente reversível, o qual seria formado por matéria orgânica amorfa (AOM). O segundo domínio é caracterizado por uma adsorção não-linear, extensiva e competitiva sobre um carbono mais refratário sendo representado por geosorventes carbonáceos (CG) (Accardi-Dey *et. al.*, 2002; Cornelissen *et. al.*, 2005; Noort, 2009).

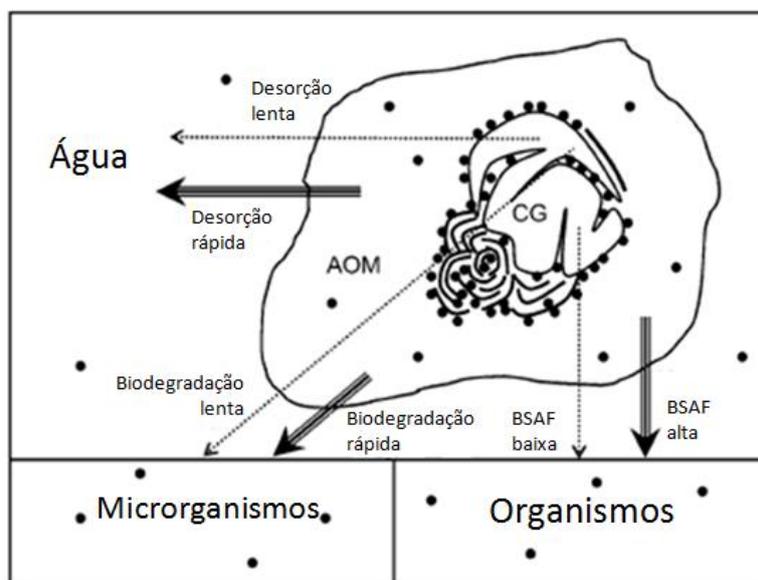


Figura 2. 9. Esboço das relações entre extensiva sorção ao CG, lenta desorção, retiradas biológicas e degradação microbiana. O sistema é esquematizado de forma a que exista um fluxo no sentido da retirada e biodegradação de moléculas orgânicas, que são representadas pelos pontos pretos. (Fonte: Cornelissen *et. al.*, 2005) Modificado.

A absorção ocorre em materiais leves, parcialmente degradados e/ou biopolímeros reconstituídos, como polissacarídeos e lignina, lipoproteínas, aminoácidos, lipídeos e substâncias húmicas. O processo de absorção é considerado como uma dissolução difusa simples dentro da matriz orgânica. Este processo reduz a energia livre do sorbato que permanece em uma solução aquosa. O sorbato também pode deslocar moléculas de água próximas à superfície de uma partícula e adsorver na superfície desta por interações de Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo-induzido, ligações de hidrogênio e outras interações intermoleculares fracas. Embora estas

associações sejam fracas quando existem somente entre duas moléculas, quando muitas moléculas interagem simultaneamente, as interações de Van der Waals, que são aditivas, podem se tornar bem mais fortes. A adsorção não-linear e extensiva tem sido recentemente observada em materiais como GCs, que são compostos por materiais de fontes pirogênicas (carvão vegetal, fuligem, coque, frequentemente denominados como BC) e de origens diagenéticas (carvão mineral). Desta forma, a sorção de compostos orgânicos em sedimentos acaba por ser caracterizada como a combinação da absorção na matéria orgânica leve com a extensiva adsorção ao BC (Cornelissen *et. al.*, 2005; White, 2005; Endo, 2009).

Para acomodar uma adicional sorção ao BC, Gustafsson *et.al.* (1997). sugeriram um modelo que descreve o coeficiente de distribuição como uma soma de duas isotermas lineares envolvendo a fração OC e a fração BC:

$$K_d = f_{OC} \cdot K_{OC} + f_{BC} \cdot K_{BC}$$

Porém, Accardi-Dey e Gschwend em 2002 mostram que este modelo ainda é falho, pois assume que o coeficiente de distribuição BC-água é independente da concentração de soluto dissolvida. Com isso, propuseram que se adicionasse aos cálculos a concentração de soluto que se encontra dissolvida.

$$K_d = f_{OC} \cdot K_{OC} + f_{BC} \cdot K_{BC} + C_W^{n-1}$$

Segundo Burgess *et. al.* (2003) os HPAs interagem de formas distintas com as duas diferentes formas carbono, sendo encontrado dissolvido na fração lábil e em associação primária com a superfície do carbono mais refratário. Outro aspecto significativo destes domínios seriam as suas cinéticas, onde o primeiro domínio geralmente é descrito por ter uma rápida capacidade de sorção/desorção, ao contrário do segundo domínio, que mostra um comportamento extremamente lento.

A relação entre C_p e C_d passa a ser expressa matematicamente com o uso da Isoterma de Freundlich que é um modelo empírico usado em sistemas não ideais, sendo amplamente utilizada para descrever processos de sorção em sólidos de superfície heterogêneas, relacionando as concentrações do geosorvente com a fase aquosa, permitindo, desta forma, uma sorção em multicamada. (Stumm & Morgan, 1996 apud Luz, 2007; Cayllahua, 2008 e Pino, 2005).

$$C_p = K_d \cdot C_d^{1/n}$$

Onde:

C_p = massa de soluto sorvido por unidade de massa de sólido no equilíbrio;

C_d = concentração de soluto permanente na solução no equilíbrio;

K_d = coeficiente de distribuição sólido-água (coeficiente de sorção);

n = intensidade de adsorção (parâmetro de linearidade do processo de sorção)

Em algumas literaturas, o C_p é substituído por C_s ou q_e e C_d por C_w ou C_e .

Com isso, o modelo proposto de distribuição sólido-água de Freundlich baseado na combinação de OC com a sorção em BC pode ser descrito como:

$$C_p = f_{OC} \cdot K_{OC} \cdot C_w + f_{BC} \cdot K_{BC} \cdot C_w^{n_f}$$

Onde:

C_p = concentração de soluto sorvido por unidade de massa de sólido no equilíbrio;

f_{OC} = fração (massa) de OC na fase sólida;

K_{OC} = Coeficiente de distribuição normalizado de OC para o composto de interesse.

C_w = concentração de soluto permanente na solução no equilíbrio;

f_{BC} = fração (massa) de BC na fase sólida;

K_{BC} = Coeficiente de distribuição normalizado de BC para o composto de interesse.

Sendo assim, a presença BC pode afetar de forma significativa a especiação de HPAs e outros poluentes orgânicos hidrofóbicos planares no ambiente. Em casos onde a quantidade de BC quando comparada com a quantidade de TOC é superior a 10%, cerca de 90% dos HPAs podem estar ligados a fração BC, que, como dito anteriormente, possui uma capacidade de sorção de 10-1000 vezes mais forte que outros materiais geosorventes (Cornélissen, 2004b).

2.6. Relação entre a sorção de HPAs e a biota

Os compostos orgânicos incluem uma variedade de substâncias que podem ser altamente hidrofóbicas. No sistema aquático, estes compostos tendem a se ligar a matéria orgânica particulada suspensa e serem acumuladas nos sedimentos. Isto resulta na contaminação do sedimento, ameaçando o sistema biológico. (Leppänen, 1995)

De acordo com Geyer *et. al.*, 2000 e Huang *et. al.*, 2003, a biodisponibilidade é definida como uma medida de acessibilidade externa de um composto químico para um organismo aquático, ou seja, a capacidade deste composto ser absorvido pelo organismo.

Os processos mais importantes que podem influenciar e reduzir a biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos constitui na sua ligação com material particulado e matéria orgânica dissolvida (DOM) e na adsorção em ácidos húmicos, sedimentos ou outras macromoléculas suspensas. Também é importante o fato de que a formação de suspensões coloidais, especialmente de compostos com alto grau de hidrofobicidade, pode reduzir efetivamente suas concentrações na água e assim, a sua biodisponibilidade (Geyer *et. al.*, 2000).

A biodisponibilidade do contaminante orgânicos adsorvido no sedimento é diretamente proporcional a solubilidade do composto e ao tamanho do grão de sedimento, sendo inversamente proporcional a concentração de carbono orgânico contido no sedimento e ao tamanho do organismo (Neff, 1984). Esta também é freqüentemente considerada dependente do caminho em que estes compostos são sorvidos pelo sedimento (Moermond *et. al.*, 2007), sendo que o grau de biodisponibilidade destes compostos é fortemente depende de sua estrutura química, a qual determina os tipos de interações que podem ocorrer com a fase sólida. (Neilson, 1994).

Compostos orgânicos como os HPAs, além de possuírem uma acentuada hidrofobicidade, podem ser demasiadamente persistentes no ambiente. Isto significa que estes compostos podem ser acumulados de maneira acentuada na fase lipídica da biota, e normalmente são transferidos ao longo da cadeia trófica (Moermond *et. al.*, 2007).

Os HPAs são rapidamente absorvidos por organismos marinhos. Em algumas espécies tais como peixes vertebrados, podem ser rapidamente metabolizados e excretados, de forma que os níveis destes compostos nos tecidos sejam baixos ou

indetectáveis. No entanto, alguns organismos, principalmente os crustáceos, não possuem uma capacidade considerável de metabolizar os HPAs e, portanto, acabam por acumulá-los em seus tecidos. Tal bioacumulação pode por em risco a saúde humana, caso alimentos marinhos contaminados por tais compostos carcinogênicos sejam consumidos. (Bjørseth, 1983).

O potencial de bioacumulação de poluentes orgânicos em organismos aquáticos, junto com a toxicidade e a degradação biótica e abiótica, constitui um importante critério para na avaliação de riscos ambientais (Geyer *et. al.*, 2000).

O fator de acumulação biota-sedimento (BSAFs) é uma ferramenta freqüentemente utilizada para prever a acumulação de compostos orgânicos hidrofóbicos em biota, calculada através da razão entre a concentração do composto de interesse presente na fase lipídica dos organismos e a concentração do carbono orgânico do sedimento (Kraaij *et. al.*, 2002; Moermond, 2005).

$$BSAF = \frac{C_{biota}/f_{lip}}{C_{sed}/f_{OC}}$$

Onde:

C_{biota} = concentração do composto na biota ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$);

C_{sed} = concentração de composto no sedimento ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$);

f_{lip} = fração lipídica na biota

f_{OC} = fração de carbono orgânico no sedimento.

Algumas características ecológicas podem influenciar a BSAF através de processos tais como a biomagnificação, ingestão de sedimento, eliminação, e transformações metabólicas, assim como as características do sedimento, as quais podem influenciar a disponibilidade de matéria orgânica hidrofóbica, e com isso, influenciar a BSAFs através de mecanismos físico-químicos (Moermond *et. al.* 2005; Moermond, 2007).

Em muitos estudos, tem sido observada uma diminuição da biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos e do fator de bioconcentração dos mesmos, devido à presença de matéria orgânica nos sedimentos (Geyer *et. al.*, 2000 e Baussant *et. al.*, 2001). Vista a capacidade destes contaminantes adsorverem a superfície de materiais geocarbonáceos, acredita-se que o BC possa influenciar na biodisponibilidade dos

HPAs em uma extensão muito maior do que a matéria orgânica amorfa, que é principalmente de origem biológica (Moermond, 2007).

Enquanto as formas tradicionais do modelo BSAF consideram apenas o carbono orgânico (OC) como a fase sorvente, Gustafsson *et. al.* (1997), Bucheli *et. al.* (2000) e Accardi-Day & Gschwend (2002) sugerem que o carbono na sua forma mais refratária pode atuar como uma fase de sorção adicional para HPAs e outros compostos orgânicos planares. Com isto, o modelo BSAF foi então modificado, sendo descrito como (Thorsen, 2004):

$$BSAF_{\text{modificado}} = \frac{C_{\text{biota}}/f_{\text{lip}}}{C_{\text{sed}}/(f_{\text{OC}} + f_{\text{BC}}(K_{\text{BC}}/K_{\text{OC}}))}$$

Desta forma, quando o BC está presente em sedimentos marinhos, pode exercer um importante papel na distribuição de poluentes orgânicos hidrofóbicos planares, atuando, segundo Vinturella *et. al.* (2004), de forma a reduzir biodisponibilidade destes compostos, especialmente os HPAs, em um curto tempo. Sua única preocupação é a de que com o tempo, o BC possa se tornar uma fonte de HPAs, e não um sorvedouro.