

Capítulo 7

Identificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de Origem Diagenética nos Sedimentos de Manguezais

7.1. Introdução

O ecossistema manguezal ocorre em regiões costeiras abrigadas e apresenta condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerados importantes transformadores de nutrientes em matéria orgânica e geradores de bens e serviços. Possui a importante função de fonte de detritos para as regiões costeiras adjacentes, constituindo a base de cadeias tróficas de espécies de importância econômica e ecológica (Soares, 1997).

Nos sedimentos de manguezais há acúmulo de grande quantidade de matéria orgânica. Cerca de 40 % destes detritos orgânicos foram produzidos pelas árvores de mangue, e são representados principalmente pelas suas folhas (Heald, 1971). Esta abundância de matéria orgânica e sua população detritívora associada geram um ambiente com características em geral redutoras, propício à preservação da matéria orgânica.

Além de material orgânico natural, os sedimentos de manguezal tendem a acumular compostos de origem antrópica e diversos estudos já foram publicados sobre a distribuição destes compostos (Bernard *et al.*, 1996; Levings & Garrity, 1997; Colombo *et al.*, 2005). Contudo, embora pouco documentada a determinação de compostos orgânicos antrópicos em manguezais, em especial HPAs, é dificultada pela presença em grande quantidade de compostos, entre eles HPAs, de origem diagenética. Esses HPAs são oriundos principalmente dos triterpenóides pentacíclicos de vegetais superiores que, através de transformações diagenéticas, via desfuncionalização e aromatização, dão origem aos HPAs naturais (Trendel, 1985; Wolff, 1987, Simoneit, 2005).

O processo de aromatização ocorre tanto com compostos de plantas superiores ou de origem microbiana. HPAs derivados dos pentacíclicos

triterpenóides têm sido observados em amostras geológicas e de sedimentos recentes (Wolff, 1987). A distribuição e abundância de pentacíclicos monoaromáticos em sedimentos indicam que podem ter sido originados da degradação microbiana de triterpenóides de plantas superiores, onde ocorre uma grande correlação entre o carbono orgânico total e o grau de aromatização (Wolff, 1987).

O presente trabalho tem como finalidade identificar os HPAs de origem diagenética presentes nos sedimentos de 2 manguezais (Nova Orleans e Piedade), localizados no recôncavo da Baía de Guanabara. O manguezal de Nova Orleans foi escolhido para ser investigado porque recebeu aporte de HPAs do acidente de janeiro de 2000, já o de Piedade, nos serve como área de referência do próprio sistema, visto que não foram encontradas evidências visuais de contaminação oriunda deste acidente.

As amostras utilizadas para a identificação dos HPAs de origem diagenética foram coletadas 4 anos após o derrame na baía de Guanabara.

7.2. Área de Estudo

A descrição da área de estudo está apresentada no Capítulo 3. Nesse capítulo optou-se em investigar apenas os manguezais de Nova Orleans e Piedade, por terem sofrido pouco impacto ou nenhum com o derrame de óleo ocorrido em janeiro de 2000.

7.3. Metodologia

7.3.1. Metodologia de Amostragem

A metodologia de amostragem se encontra descrita no Capítulo 5.

7.3.2. Metodologia de Análise

A metodologia de análise se encontra descrita no Capítulo 6.

7.4. Resultados e Discussão

Com base na interpretação de espectros de massa e comparação com dados da literatura (espectros de massa e tempo de retenção relativo) foi possível sugerir a presença de diversos compostos tetra e pentacíclicos, contendo de 1 a 5 anéis aromáticos condensados. Estes compostos são obtidos pela perda inicial do anel A dos triterpenóides pentacíclicos do tipo α e β amirinas, taraxerol e lupeol, entre outros, seguida por aromatização. Outra via diagenética é a desidratação seguida de processos de oxidação da funcionalidade presente na posição 3 dos mesmos compostos precursores (Wolff *et al.*, 1989).

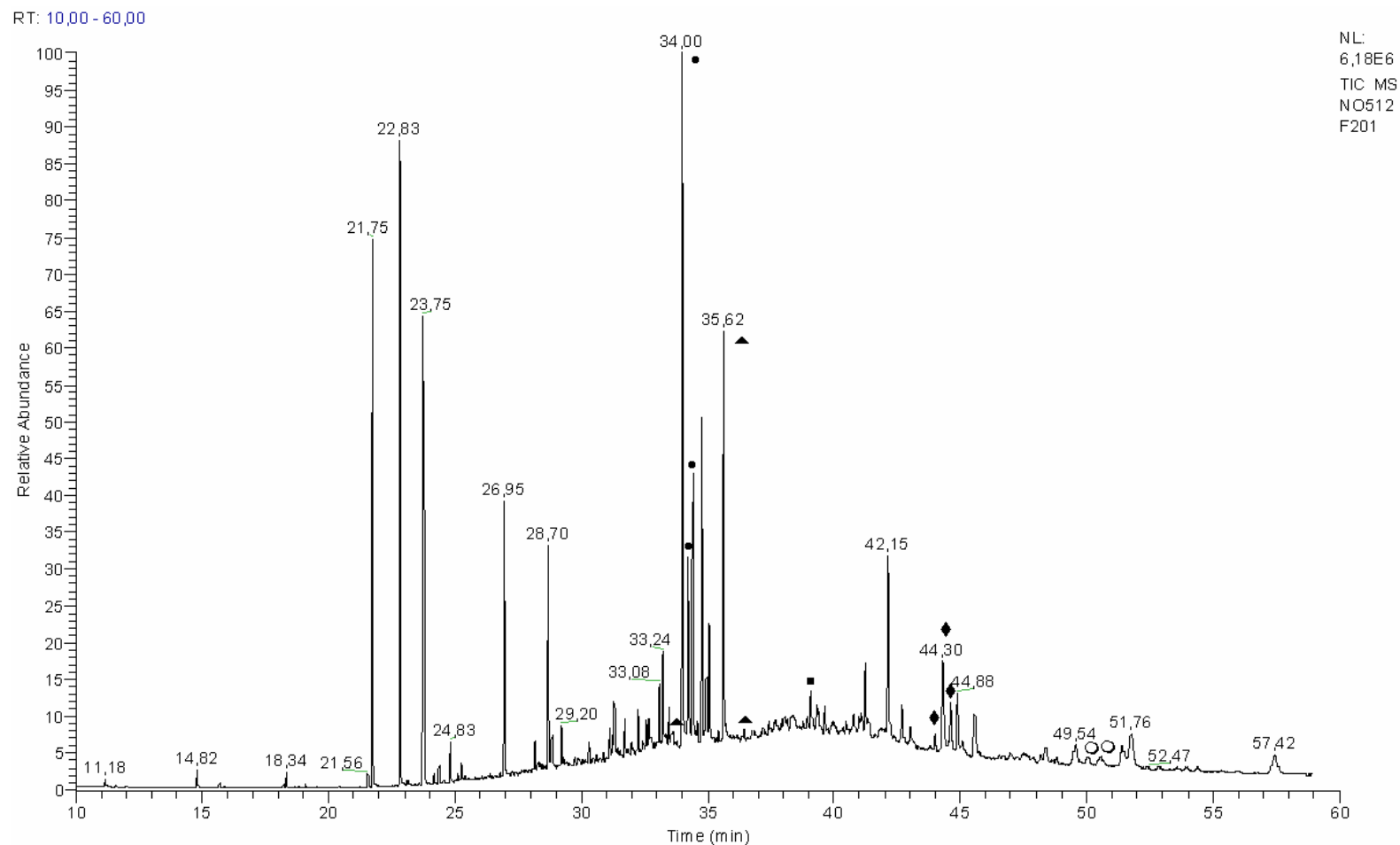


Figura 7.1 - Cromatograma do extrato de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 2 (3 – 8 cm), onde ● Diaromáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$; ◆ Triaromático Pentacíclico $C_{26}H_{30}$; ▲ Triaromáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$; ○ Tetraromáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$; ■ Pentaromáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).

O cromatograma da Figura 7.1 representa o perfil típico do extrato do manguezal de Nova Orleans, coletada na última amostragem, na 1ª estação, na 2ª camada (3 a 8 cm de profundidade). As principais estruturas identificadas dos HPAs de origem diagenética estão assinaladas e são ilustradas nas figuras abaixo:

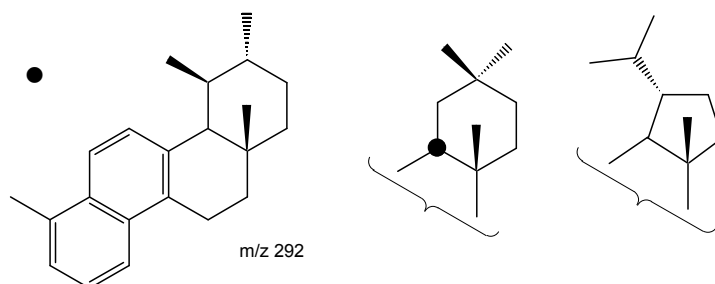


Figura 7.2 – Estruturas dos Diaromáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$.

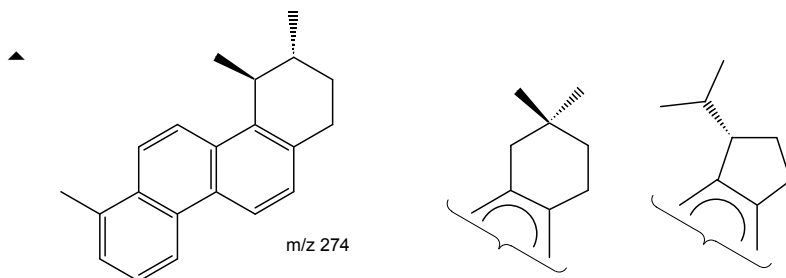


Figura 7.3 - Estruturas dos Triaromáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$.

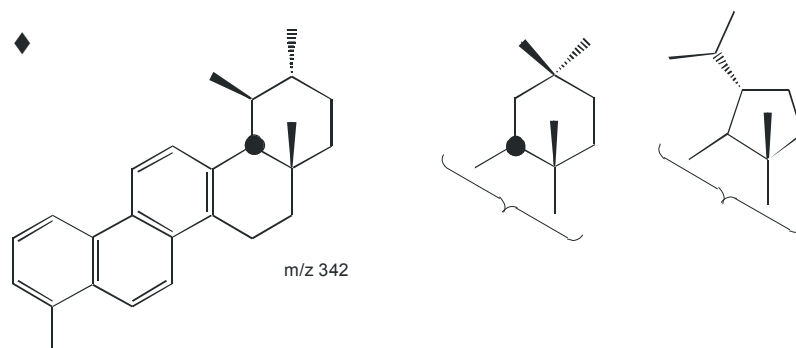


Figura 7.4 - Estruturas dos Triaromáticos Pentacíclicos $C_{26}H_{30}$.

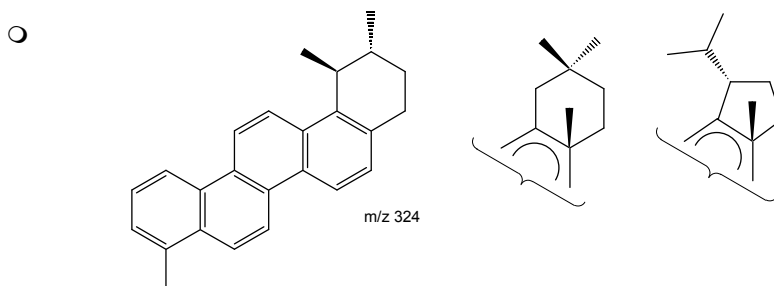


Figura 7.5 - Estruturas dos Tetraromáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$.

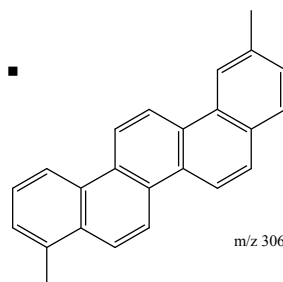


Figura 7.6 - Estruturas dos Pentaromáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).

Nos manguezais estudados as espécies de mangue predominantes são *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*. Segundo Koch *et al.* (2005) os resultados obtidos das análises das folhas das três espécies de mangue que ocorrem no litoral do Rio de Janeiro, mostram uma distribuição bem distinta entre elas. Na *Rhizophora mangle* há predomínio do taraxerol e β -amirina; já na *Avicennia schaueriana* e na *Laguncularia racemosa* o lupeol é encontrado em maior quantidade. Mas segundo Wannigawa *et al.* (1981) a α -amirina predomina seguida de β -amirina e lupeol para uma outra espécie de *Avicennia*, a *A. marina*.

Analisando o perfil sedimentar do manguezal de Nova Orleans, coletado na estação 1, local este dominado pela espécie de mangue *Avicennia schaueriana*, observou-se que além do predomínio dos compostos diaromáticos tetracíclicos, conforme já mencionado, ocorre uma diminuição na intensidade dos picos referentes a estas espécies químicas com o aumento da profundidade (Figura 7.7, Figura 7.8 e Figura 7.9). A partir da camada 3 (8 a 13 cm de profundidade), há uma queda de intensidade principalmente dos compostos diaromáticos tetracíclicos, que até esta profundidade eram os mais abundantes. Com o aumento da profundidade, também foi notada a inversão

do predomínio dos HPAs naturais, ou seja, os compostos com a maior intensidade foram os triarômáticos tetracíclicos, ao contrário dos diarômáticos tetracíclicos. Na estação 2 de Nova Orleans, também dominada por *Avicennia schaueriana*, apresentou o mesmo padrão de distribuição da estação 1.

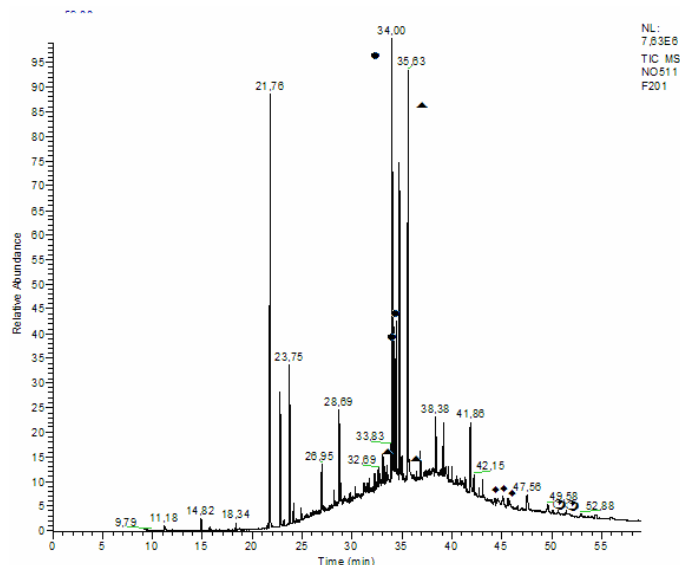


Figura 7.7 - Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 1 (0 – 3 cm), onde ● Diarômáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$; ◆ Triarômático Pentacíclico $C_{26}H_{30}$; ▲ Triarômáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$; ○ Tetrarômáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$; ■ Pentarômáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).

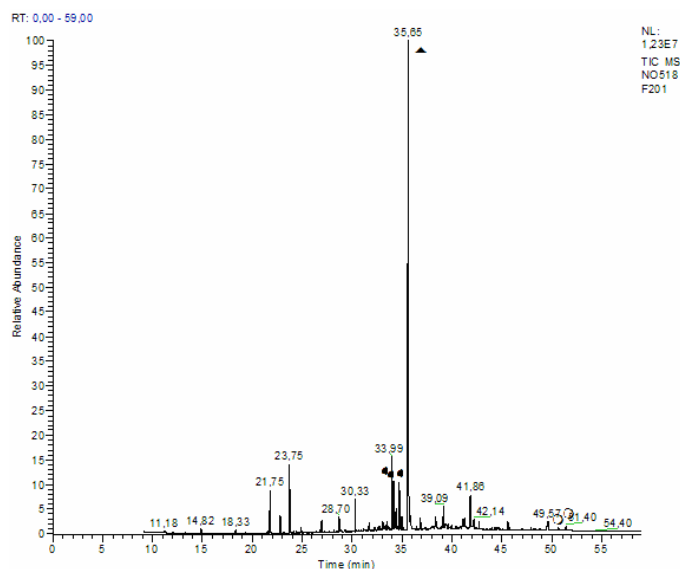


Figura 7.8 - Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 8 (33 – 38 cm), onde ● Diarômáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$; ◆ Triarômático Pentacíclico $C_{26}H_{30}$; ▲ Triarômáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$; ○ Tetrarômáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$; ■ Pentarômáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).

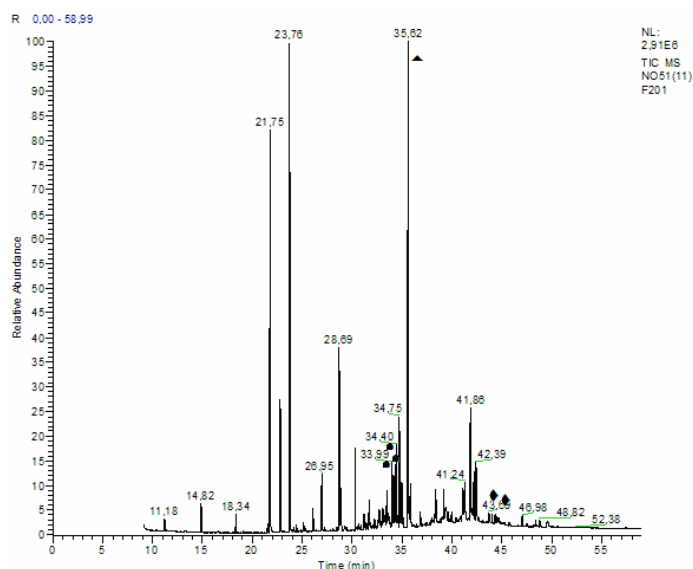


Figura 7.9 - Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 11 (58 – 68 cm), onde ● Diaromáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$; ◆ Triaromático Pentacíclico $C_{26}H_{30}$; ▲ Triaromáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$; ○ Tetraromáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$; ■ Pentaromáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).

No manguezal de Piedade, onde ocorre o domínio da espécie *Laguncularia racemosa*, os compostos tetracíclicos predominam sobre os pentacíclicos, como também observado em Nova Orleans. Também ocorreu o decréscimo na intensidade dos compostos com o aumento da profundidade. Como no outro manguezal estudado, nas camadas mais profundas, os triaromáticos tetracíclicos predominam sobre os diaromáticos tetracíclicos.

Os compostos triaromáticos são mais estáveis que os diaromáticos e o seu aumento relativo ao longo do perfil sedimentar está relacionado ao processo de aromatização, derivado de processos biológicos existentes (Wolff *et al.*, 1989). A Figura 7.10 apresenta o processo de aromatização do lupeol, uma vez que é o composto mais abundante nas folhas de mangue das espécies dominantes nos manguezais estudados, onde apresenta como composto final o triaromático tetracíclico (m/z 274), o mais abundante nas camadas mais profundas dos manguezais de Nova Orleans e Piedade.

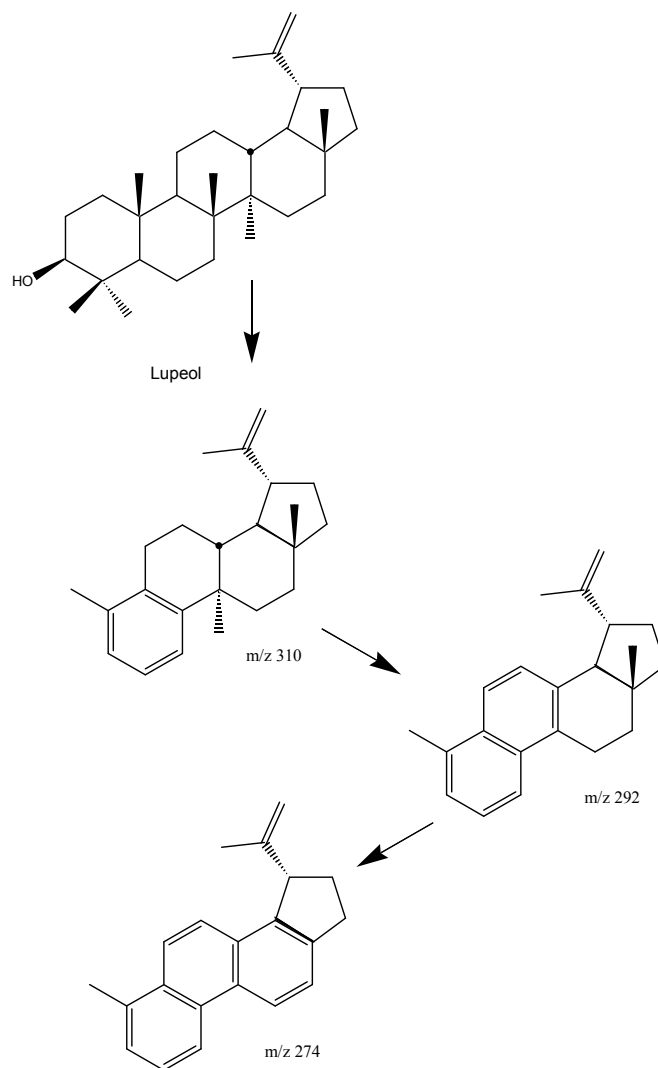


Figura 7.10 – Processo de aromatização do lupeol. (Fonte: Wolff *et al.*, 1989)

De acordo com os resultados aqui apresentados, ainda que preliminares, observou-se o predomínio das espécies aromáticas tetracíclicas sobre as pentacíclicas, podendo-se dizer que o mecanismo de degradação microbiana envolvendo a perda do ciclo A é mais importante neste ambiente. O mesmo comportamento já havia sido observado por Bouloubassi & Saliot (1993) no Delta do Rhône, onde a vegetação predominante é de coníferas.

7.5. Conclusão

Através dos espectros de massas foram identificados compostos policíclicos aromáticos de origem diagenética do tipo tetra e pentacíclicos. Esses compostos presentes em grande quantidade nas amostras de sedimento são originados dos detritos produzidos nesse ecossistema, principalmente das folhas.

Pôde-se notar o predomínio dos compostos tetracíclicos sobre os pentacíclicos em todos os perfis analisados para os dois manguezais, porém com uma queda na intensidade ao longo do perfil sedimentar.

Com o aumento da profundidade do sedimento ocorreu a inversão do predomínio, que antes na camada superficial era dos diaromáticos tetracíclicos e e, em maior profundidade, dos triaromáticos tetracíclicos, o que se faz supor que está ocorrendo uma degradação microbiana do material depositado com a perda do ciclo A.

7.6. Referências Bibliográficas

- Bernard, D., Pascaline, H.; Jeremie, J.-J. 1996. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Marine Pollution Bulletin*, **32**(10): 734-739.
- Bouloubassi, I.; Saliot, A. 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, **42**: 127-143.
- Colombo, J.C.; Barreda, A.; Bilos, C.; Cappelletti, N.; Migoya, M.C.; Skorupka, C. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution*, **134**: 267-276.
- Heald, E. 1971. The production of organic detritus in a South Florida Estuary. *Sea Grant Technical Bulletin*, **6**: 110 pp.

- Koch, B.; Harder, J.; Lara, R.; Kattner, G. 2005. The effect of selective microbial degradation on the composition of mangrove derived pentacyclic triterpenols in surface sediments. *Organic Geochemistry*, **36**: 273-285.
- Levings, S.C.; Garrity, S.D. 1997. Sublethal injury to red mangroves two years after oiling. In: *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 1040-1041.
- Simoneit, B.R.T. 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, **24**: 719-765.
- Soares, M.L.G. 1997. Estudo da biomassa na área de manguezais do sudeste do Brasil – Análise de modelos. *Tese de Doutorado*. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 2 vol.
- Trendel, J. 1985. Dégradation de triterpènes dans les sédiments. Aspects photochimiques et microbiologiques. *These Docteur Ès Sciences*. L'Université Louis Pasteur de Strasbourg I. 126p.
- Wannigama, G.P.; Volkman, J.K.; Gillan, F.T.; Nichols, P.D.; Johns, R.B. 1981. A comparison of lipid components of the fresh and dead leaves and pneumatophores of the mangrove *Avicennia marina*. *Phytochemistry*, **20**(4): 659-666.
- Wolff, G.A. 1987. *The origin, identification and geological occurrence of monoaromatic triterpenoids*. Laboratoire de Géochimie Organique, Institut de Chimie, 1, Strasbourg, France. 34p.
- Wolff, G.A.; Trendel, J.M.; Albrecht, P. 1989. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron*, **45**(21): 6721-6728.