

Letícia Gomes da Luz

**Investigação sobre o Carbono Negro em
Sedimentos da Baía de Guanabara e
Manguezais: Distribuição e
Influência na Sorção de HPAs.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro, fevereiro de 2007.



Letícia Gomes da Luz

**Investigação sobre o Carbono Negro em
Sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais:
Distribuição e Influência na Sorção de HPAs.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Química Analítica.

Orientadores:
Dr^a. Angela de Luca Rebello Wagener
Dr. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro, fevereiro de 2007



Letícia Gomes da Luz

Investigação sobre o Carbono Negro em Sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais: Distribuição e Influência na Sorção de HPAs.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Química Analítica. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr^a. Angela de Luca Rebello Wagener
Orientador – Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Renato da Silva Carreira
Co-orientador – Departamento de Oceanografia e Hidrologia – UERJ

Dr^a. Cláudia Hamacher
Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Marcelo Bernardes
Programa de Geoquímica – UFF

Dr. Arthur de Lemos Scofield
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de fevereiro de 2007.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Letícia Gomes da Luz

Formou-se em Técnica em Química na Escola Técnica Federal de Química, em 1999. Graduiu-se em Oceanografia na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), em 2002. Obteve grau de Especialista em Planejamento e Controle Ambiental (*Lato sensu*) pela Universidade Veiga de Almeida, em 2004. Foi contratada pelo Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha – UERJ pelo período de 2002-2004.

Ficha Catalográfica

Luz, Letícia Gomes da

Investigação sobre o carbono negro em sedimentos da Baía de Guanabara e manguezais: distribuição e influência na sorção de HPAs / Letícia Gomes da Luz ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener ; co-orientador: Renato da Silva Carreira. – 2007.

175 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Carbono negro. 3. Black carbon. 4. HPAs. 5. Matéria policíclicos aromáticos. 8. SAV. 9. Metais. I. Wagener, Ângela de Luca Rebello II. Hamacher, Cláudia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

*Para meus pais, Wellington e Neide
Para mi amore, Rodrigo*

É caminhando que se constrói o caminho...
Gandhi

Agradecimentos

À minha orientadora Prof. Angela Wagener, pela confiança, orientação e total apoio na execução do trabalho.

Ao meu orientador Prof. Renato Carreira, pela coorientação, ajuda na utilização do analisador elementar Carlo Erba e confecção do abstract e dos mapas.

Aos Dr. Cláudia Hamacher e Dr. Arthur Scofield, pela assistência e paciência durante a execução do trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Ricardo Aucélio, pela utilização do espectrofluorímetro de luminescência Perkin Elmer LS55B e Ilfran Nava, pela ajuda na utilização do equipamento.

Ao Dr. Nobert Miekeley, por permitir a utilização da água Milli-Q.

Aos grandes amigos Sinai Silva e Ilfran Nava, pessoas fundamentais nesta conquista, pelo apoio sempre. À amiga Luciana Dornellas, pelo incentivo.

À querida amiga Cássia Farias, pelo apoio, amizade e por disponibilizar amostras e dados de HPAs.

À querida amiga Livia Gebara, pela amizade e apoio.

À Adriana Nudi, por disponibilizar amostras e dados de HPAs.

À amiga Aída Baeta, pelo apoio.

À amiga Tereza Cristina, pelo ajuda nos primeiros passos com o CG/EM e apoio na etapa final.

Ao pessoal do LABMAM: Francine, Priscila, Ricardo, Nivaldo (Wellington), Carlinha e Rafael, pelo ótimo ambiente de trabalho.

À todo pessoal do departamento de química, em especial, ao Álvaro, à Fátima e ao Noberto.

Às minhas amigas: Nilce, Bia, Carol e Michelle, toda turma de 99 de Oceanografia da UERJ e todos os amigos do Departamento de Oceanografia.

Aos amigos: Sandro, Alessandra, Giselle, Marga, Flávia e André e toda turma de 95/2 de Química da Escola Técnica Federal.

Aos meus pais, pelo exemplo de humanidade e luta, os responsáveis por todas minhas vitórias.

Ao Rodrigo, mi amore, pela compreensão nos momentos (muitos momentos) de impaciência e mau-humor, por toda ajuda e amizade.

À minha vó Rita, meus irmãos Felipe e Patrícia, sogros Sueli e Osvaldo, cunhados e toda minha família, por também fazerem parte da minha vitória.

A todos não citados, que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

À Deus, por ter proporcionado esta experiência de vida singular.

Resumo

Luz, Letícia Gomes; Wagener, Angela de Luca Rebello; Carreira, Renato da Silva (orientadores). **Investigação sobre o Carbono Negro em sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais: Distribuição e Influência na Sorção de HPAs**. Rio de Janeiro, 2007. 175 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O crescimento populacional vem acarretando um incremento no consumo de combustíveis fósseis e na queima de biomassa e, como consequência, um aumento na fonte de partículas de carbono negro (ou *black carbon* – BC) em ambientes costeiros e estuarinos. Este material orgânico refratário vem sendo estudado nos últimos 30 anos e é considerado um importante reservatório geoquímico. Todavia, sua função no ciclo do carbono ainda não é totalmente caracterizada. O BC desempenha um papel de causador de problemas ambientais (como aquecimento global) e também de atenuador dos riscos representados pelos contaminantes orgânicos devido ao seu efetivo poder sorvente. Este trabalho apresenta de forma inédita a distribuição de BC em sedimentos e sua relação com compostos HPAs de uma região estuarina do Estado do Rio de Janeiro – Baía de Guanabara (ambiente conhecidamente afetado por poluição crônica de diversos compostos). Para realização da pesquisa, foi realizado primeiramente uma validação e escolha metodológica entre 2 protocolos de determinação de BC encontrados na literatura: oxidação química com dicromato/ácido sulfúrico e oxidação térmica a 375 °C, em que este último apresentou maiores vantagens e foi selecionado para determinar BC nas amostras de sedimento. Os teores de BC foram determinados por um analisador elementar Carlo Erba EA1110. Os teores de BC nos sedimentos superficiais (0-2 cm) de 25 estações da região interna da baía foram de 0,19 %p.s. $\pm$ 0,07 %p.s., variando entre 0,03 %p.s. e 0,31 %p.s. A distribuição na baía de Guanabara sugere a presença de um gradiente decrescente de partículas pirogênicas da região de ‘fundo’ da baía em direção à zona costeira. Determinações de carbono orgânico total (TOC), razões molares C/N e distribuições BC:TOC (5,35 % $\pm$ 2,45 %, n = 25) foram dados adicionais avaliados. Testemunhos de sedimento de 90 cm de comprimento de 3 manguezais da região norte foram estudados: Suruí, Nova Orleans e Piedade, que exibiram teores de BC de 0,11 %p.s. $\pm$ 0,08 %p.s. e BC:TOC de 1,99 % $\pm$ 1,59 % (n = 62). A relação entre o material BC e HPAs (determinados em estudo anterior) nas camadas sedimentares pôde ser analisada através de correlações e da análise de componentes principais e revelaram uma tendência de sorção destes compostos

contaminantes com BC nos bosques de Nova Orleans e Suruí. Em Piedade, as razões de compostos HPAs alquilados (1,7-dimetilfenantreno e 2,6-dimetilfenantreno) apontaram para um domínio de produtos de combustão de madeira, que não pode ser isolado pela metodologia aplicada. Adicionalmente, a sorção de HPAs no material BC foi confirmada pela realização de um experimento de fortificação de pireno (concentrações monitoradas por análise de fluorescência - espectrofluorímetro de luminescência Perkin Elmer LS55B). Os resultados discutidos aumentaram o conhecimento sobre as diferentes frações da matéria orgânica nos sedimentos da Baía de Guanabara e apontam para a importância da fração carbono negro (ainda pobremente pesquisada no Brasil) no carbono orgânico total e na regulação da liberação de contaminantes hidrofóbicos para o ambiente e biota.

Palavras-chave

Carbono negro, black carbon, HPAs, matéria orgânica, análise elementar, sedimentos, Baía de Guanabara, manguezal.

Abstract

Luz, Letícia Gomes; Wagener, Angela de Luca Rebello; Carreira, Renato da Silva (orientadores). **Investigation of the Black Carbon in Sediments of Guanabara Bay and Mangroves: Distribution and Sorption of PAHs**. Rio de Janeiro, 2007. 175 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Black carbon (BC) is a term used to represent the continuum of charred materials produced during incomplete combustion of fossil fuel and biomass. Since the emission rates of BC are increasing in the last decades due to energy requirements from modern human population, there is great interest in the distribution of BC in the environment (atmosphere, water and sediment) because their role in the biogeochemical cycle of carbon is not fully understood and, also, because the high adsorption capacity of BC particles may decrease the bioavailability of organic contaminants (PAH, for example). In the present work it was determined the distribution, for the first time ever, of BC in superficial sediments from Guanabara Bay and it was evaluated the relation between BC (quantified in the present work) and known concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment cores from 3 mangrove regions in the bay (Suruí, Nova Orleans and Piedade). Two analytical protocols for BC quantification were compared (chemical oxidation with dichromate/sulphuric acid and thermal oxidation at 375 °C), and the second one was chosen for routine analysis. After treatment, the BC content was measured by a dry-oxidation method in a Carlo Erba EA110 elemental analyser. Total organic carbon (TOC) was also measured using the same instrument. In the superficial sediments (0-2 cm) from Guanabara Bay, the mean BC carbon content ($n = 25$) was 0.19 ± 0.07 % (dry-weight mass), ranging from 0.03 % to 0.31 %. The percentage of BC to TOC was 5.35 ± 2.45 ($n = 25$). The sediments in the northern sector of the bay had higher contents of BC, what is related to the input of pyrolytic materials from river and urban runoff and local restricted water circulation. In the mangrove sediments, the BC content was 0.11 ± 0.08 % (dry-weight mass) and the BC:TOC fraction was 1.99 ± 1.59 % ($n = 62$). Linear regression and principal components analysis revealed that the distribution of PAH is closely related to the BC contents in the sediment from Suruí and Nova Orleans, but not for Piedade sediments, probably due to uncertainties in the origin of PAHs in these sediments. An experiment with fortification of sediment with pyrene confirmed the importance of adsorption of PAH to the BC particles. In conclusion, the data obtained in the present work permitted a better understanding of the different fractions of organic

matter in the sediments from Guanabara Bay and showed the importance of BC in the fate and possible effects of PAH in this coastal contaminated system.

Keywords

Black carbon, PAHs, organic matter, elemental analysis, sediments, Guanabara Bay, mangrove.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Contínuo dos produtos de combustão. Fonte: Lima (2004), modificado.	30
Figura 2.2. Características de resistência dos produtos BC. Fonte: www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html (2005), modificado.	30
Figura 2.3. Esquema simplificado do ciclo de Carbono Negro (BC). Fonte: Kuhlbusch, 1998 <i>apud</i> Accardi-Dey, 2003.	31
Figura 2.4. Microscopia eletrônica de varredura: (a) BC industrial; (b) fuligem de diesel; (c) resíduo de queima de eucalipto. Fonte: Fernandes <i>et al.</i> (2003), modificado.	33
Figura 2.6. Estrutura química de alguns HPAs de importância ambiental.	40
Figura 2.7. Esquema de Formação de HPAs e partículas de fuligem durante a combustão. Fonte: Richter & Howard, <i>apud</i> (Lima, 2004).	42
Figura 3.1. Regiões do contínuo de combustão detectadas por cada metodologia analítica. Fonte: Masiello, 2004, modificada.	52
Figura 3.2. Área de Estudo: Baía de Guanabara (1) Região interna da Baía de Guanabara; e (2) Manguezais da porção norte: Suruí, Nova Orleans e Piedade.	57
Figura 3.3. Cápsulas de prata acondicionadas em 'barcas' de porcelana para oxidação térmica a 375 °C.	59
Figura 3.4. Fração de C e N oxidado (em %p.s. .) da amostra P1-6 (23-28 cm) do testemunho sedimentar do manguezal de Piedade <i>versus</i> duração da reação de oxidação química.	61
Figura 3.5. Relação entre a quantidade de BC isolada nos sedimentos dos manguezais e da região interna da baía de Guanabara pelo método de oxidação térmica (CTO-375).	63
Figura 3.6. Gráfico do tipo caixa representando a mediana (símbolo), percentis (caixa), faixa de variação (linhas) dos	

teores de $BC_{T\acute{e}rmico}$ e $BC_{Qu\acute{í}mico}$ das amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais.	68
Figura 3.7. Teores de carbono negro (BC) nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1 – A); Nova Orleans, Estações 1 e 2 (N1 – B e N2 – C, respectivamente); e Suruí, Estações 1 e 2 (S1 – D e S2 – E, respectivamente) determinados pelos métodos de oxidação térmica ($BC_{T\acute{e}rmico}$) e química ($BC_{Qu\acute{í}mico}$).	70
Figura 4.2. Distribuição (A) dos teores de carbono orgânico total (TOC, em %p.s.) e (B) das razões molares carbono orgânico total/nitrogênio total (TOC/TN).	82
Figura 4.3. Gráfico de dispersão dos teores de carbono orgânico total (TOC) <i>versus</i> nitrogênio total (TN) nos sedimentos da Baía de Guanabara (n = 25).	84
Figura 4.4. Distribuição (A) dos teores de carbono negro (BC), em %p.s. e (B) da BC:TOC em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara.	86
Figura 4.5. Localização: 1 – Ilha D'água; 2 – Píer principal; 3 – Píer secundário; 4 – Ilha Redonda e 5 – Terminal Aeroporto Internacional; 6 – Refinaria de Duque de Caxias. Fonte: Consórcio de Universidades (2000), modificado.	87
Figura 4.6. Gráfico de dispersão dos teores de carbono orgânico total (TOC) <i>versus</i> carbono orgânico total (TOC) nos sedimentos da Baía de Guanabara (n = 25).	89
Figura 5.1. Gráfico do tipo caixa representando a mediana (símbolo), percentis (caixa), faixa de variação (linhas) dos teores de BC das amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1); Nova Orleans, Estações 1 (N1) e 2 (N2); e Suruí, Estações 1 (S1) e 2 (S2).	102
Figura 5.2. Teores de carbono negro nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1 – A); Nova Orleans, Estações 1 e 2 (N1 – B e N2 – C); e Suruí, Estações 1 e 2 (S1 – D e S2 – E).	103

Figura 5.3. Importância relativa da fração BC no teor de carbono orgânico total (BC/TOC, em %) nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1 – A); Nova Orleans, Estações 1 e 2 (N1 – B e N2 – C, respectivamente); e Suruí, Estações 1 e 2 (S1 – D e S2 – E, respectivamente). 104

Figura 5.4. Razão 1,7DMPH/2,6+1,7DMPH *versus* (A) Razão FI/FI+Py, (B) Razão BaA/BaA+Ch, e (C) Razão IPy/IPy+BghiPe nos perfis sedimentares dos manguezais de Piedade (P1), Nova Orleans (N1 e N2); e Suruí (S1 e S2). 110

Figura 5.5. Valores de r das correlações de Pearson entre os teores de BC (barras pretas) e OC (= TOC – BC, barras brancas) e as concentrações de HPAs individuais, somatório de HPAs (Σ HPAs), HPAs pirogênicos (Σ Piro), HPAs Alquilados (Σ Alq) no manguezal de Piedade ($n = 12$). Os compostos com valores de r externos às linhas vermelhas representam correlações significativas, para $p < 0,05$. 113

Figura 5.6. Valores de r das correlações de Pearson entre os teores de BC (barras pretas) e OC (= TOC – BC, barras brancas) e as concentrações de HPAs individuais, somatório de HPAs (Σ HPAs), HPAs pirogênicos (Σ Piro), HPAs Alquilados (Σ Alq) no manguezal de Nova Orleans, Estações 1 e 2 ($n = 12$). Os compostos com valores de r externos às linhas vermelhas representam correlações significativas, para $p < 0,05$. 114

Figura 5.7. Valores de r das correlações de Pearson entre os teores de BC (barras pretas) e OC (= TOC – BC, barras brancas) e as concentrações de HPAs individuais, somatório de HPAs (Σ HPAs), HPAs pirogênicos (Σ Piro), HPAs Alquilados (Σ Alq) no manguezal de Suruí, Estações 1 e 2 ($n = 12$). Os compostos com valores de r externos às linhas vermelhas representam correlações significativas, para $p < 0,05$. 115

Figura 5.8. Plotagem da concentração do somatório de HPAs alquilados (Σ Alq) *versus* concentração do somatório de HPAs pirogênicos (Σ Piro), encontrados nos manguezais de Nova

Orleans (A) e Suruí (B). As concentrações de HPAs individuais foram disponibilizadas por (Farias, 2006).	116
Figura 5.9. PCA do total de amostras - Projeção das variáveis no plano fatorial 1 e 2.	118
Figura 5.10. Representação das estações dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí (n = 62) no plano fatorial 1 e 2.	119
Figura 5.11. Representatividade dos fatores 1 e 2 nas diferentes estações.	119
Figura 6.1. Esquema do experimento de sorção.	129
Figura 6.2. Gráfico do tipo caixa representando média (símbolo) $\pm$ desvio padrão (linhas) das intensidades de fluorescência corrigidas (descontando os resultados do controle 2) para pireno nos sedimentos tratados (375 °C por 24 h, quadrados fechados) e não tratados (círculos fechados) dos manguezais de Piedade (P), Nova Orleans (N) e Suruí (S).	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Teores de BC (%p.s.) medidos pelo método térmico no material de referência NIST – SRM 1941b.	65
Tabela 3.2. ANOVA - fator único para os dados de BC determinados em julho/2006, setembro/2006 e novembro/2006, para nível de confiança de 95 %.	65
Tabela 3.3. Resultados do teste- <i>t</i> para os resultados dos teores de BC, em %p.s., do material de referência NIST – SRM 1941b, para os métodos químico e térmico, nível de confiança de 95 %.	66
Tabela 3.4. Estatística descritiva dos teores de carbono negro, em %p.s., determinados pelos métodos térmico ($BC_{\text{Térmico}}$) e químico ($BC_{\text{Químico}}$).	67
Tabela 4.1. Estatística descritiva dos teores de Nitrogênio Total (TN), Carbono Orgânico Total (TOC), Carbono Negro (BC), Carbono Orgânico (OC) em sedimentos superficiais da Baía da Guanabara.	80
Tabela 4.2. Concentrações de Carbono Negro (BC) determinados por oxidação térmica (CTO-375) em diferentes regiões do mundo.	90
Tabela 5.1. Estatística Descritiva dos Teores de Carbono Negro (BC, em %p.s.) e Importância relativa da fração BC no teor de carbono orgânico total (BC/TOC, em %) nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí.	101
Tabela 6.1. Identificação das amostras de sedimento (camadas sedimentares de 0-28 cm nas estações de franja dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí; $n = 3$).	128
Tabela 6.2. Teores de nitrogênio residual (N_{Residual}) e carbono negro (BC) determinados por oxidação térmica, carbono orgânico lábil ($OC = TOC^a - BC$) e %BC/TOC nos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí.	131

Tabela 6.3. Valores de coeficiente de distribuição determinados pelo experimento de sorção com pireno (K_d experimental ou $K_{d_{exp}}$) nas camadas de sedimento de 0-28 cm dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a) para sedimentos tratados (375 °C por 24 h) e não-tratados.	132
Tabela 6.4. Sumário dos resultados de K_d experimentais ($K_{d_{exp}}$, Eq. 1) e convencionais ($K_{d_{conv}}$, Eq. 2) para os sedimentos não-tratados dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a).	134
Tabela 6.5. Sumário dos resultados de K_d experimentais ($K_{d_{exp}}$, Eq. 1), convencionais ($K_{d_{conv}}$, Eq. 2) e modificados ($K_{d_{mod}}$, Eq. 3) para os sedimentos não-tratados ($n = 3$) dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a).	136

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Objetivos	24
1.2. Siglas e Termos Utilizados	25
1.3. Referências Bibliográficas	26
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA: CARBONO NEGRO (BC) NO AMBIENTE	29
2.1. Introdução	29
2.2. Sorção de Contaminantes ao Carbono Negro	35
2.2.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Carbono Negro	38
2.2.2. Fatores que Afetam a Biota	44
2.3. Referências Bibliográficas	45
3. AVALIAÇÃO METODOLÓGICA DA DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO (BC) EM SEDIMENTOS	51
3.1. Introdução	51
3.2. Seção Experimental	53
3.2.1. Área de Estudo	53
3.2.1.1. Região da Baía de Guanabara	53
3.2.1.2. Manguezais da Baía	55
3.2.2. Metodologias de Análise	57
3.2.2.1. Método de Oxidação Química com Dicromato/Ácido Sulfúrico	57
3.2.2.2. Método de Oxidação Térmica (CTO-375)	58
3.2.2.3. Determinações de Carbono e Nitrogênio	59
3.3. Resultados e Discussão	60
3.3.1. Otimização do Tempo de Reação da Oxidação Química	60
3.3.2. Avaliação sobre a Geração de Cinzas do Método de Oxidação Térmica – CTO-375	62
3.3.3. Validação Estatística das Metodologias Aplicadas	63
3.3.4. Diferenças entre as Metodologias de Oxidação Térmica	66

e Oxidação Química	
3.4. Conclusões	72
3.5. Referências Bibliográficas	73
4. CARBONO NEGRO (BC) EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUANABARA	77
4.1. Introdução	77
4.2. Seção Experimental	79
4.2.1. Área de Estudo	79
4.2.2. Metodologias de Análise	79
4.2.2.1. Determinação de Carbono Negro	79
4.2.2.2. Determinação de Carbono Orgânico e Nitrogênio	79
4.3. Resultados e Discussões	79
4.3.1. Carbono Orgânico Total (TOC) e Nitrogênio Total (TN)	80
4.3.2. Carbono Negro (BC)	85
4.4. Conclusões	91
4.5. Referências Bibliográficas	92
5. DISTRIBUIÇÃO DE BC E SUA RELAÇÃO COM HPAs EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE GUANABARA	96
5.1. Introdução	96
5.2. Seção Experimental	98
5.2.1. Área de Estudo	98
5.2.2. Metodologia de Análise	99
5.2.2.1. Determinação de Carbono Negro	99
5.2.2.2. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Carbono Orgânico Total (TOC)	99
5.3. Resultados e Discussão	101
5.3.1. Distribuições de Teores de Carbono Negro nos Testemunhos Sedimentares dos Manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí	101
5.3.2. Relação entre BC e HPAs nos Testemunhos Sedimentares	108
5.3.2.1. Correlações de Pearson entre BC, OC e HPAs	112
5.3.2.2. Análise de Componentes Principais (PCA)	117
5.4. Conclusões	120

Agradecimentos	121
5.5. Referências Bibliográficas	121
6. SORÇÃO AO BC: IMPLICAÇÕES NA DISPONIBILIDADE DE HPAs (PIRENO) NOS MANGUEZAIS DA BAÍA DE GUANABARA	125
6.1. Introdução	125
6.2. Seção Experimental	127
6.2.1. Área de Estudo	127
6.2.2. Metodologias de Análise	127
6.2.2.1. Determinação de Carbono Negro (BC)	128
6.2.2.2. Determinação de Carbono Orgânico Total (TOC)	128
6.2.2.3. Experimento de Sorção com Pireno	128
6.3. Resultados e Discussão	130
6.3.1. Teores de BC e OC	130
6.3.2. Sorção de Pireno: Discussão da Influência de OC e BC como Sorventes em Sedimentos de Manguezais	131
6.3.2.1. Sorção à Fração OC	133
6.3.2.2. Sorção à Fração BC	135
Agradecimentos	138
6.4. Conclusões	139
6.5. Referências Bibliográficas	140
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
ANEXOS	158
ANEXO I (Cap.3)	159
ANEXO II (Cap.4)	157
ANEXO III (Cap.5)	169
ANEXO IV (Cap.6)	174