

## 1. INTRODUÇÃO

O material orgânico de regiões costeiras e estuarinas constitui uma das maiores fontes de carbono para a biosfera, porém sua composição ainda é parcialmente não caracterizada, em que entradas marinhas, terrestres e antropogênicas da matéria orgânica contribuem para sua complexa composição (Kennish, 1991). Segundo Ver *et al.*, (1999), a zona costeira representa uma região de elevada importância no ciclo biogeoquímico da matéria orgânica e a intensa ação antropogênica tem sido responsável por alterações significativas nos fluxos da matéria orgânica neste ambiente.

A zona costeira compreende ambientes de transição entre o continente e o oceano, tais como estuários, baías, lagoas e manguezais, e é diretamente influenciada por fatores continentais (Pernetta & Milliman, 1995). Os manguezais são ecossistemas costeiros que ocorrem em regiões tropicais e subtropicais do mundo ocupando as áreas entremarés. É caracterizado por vegetação adaptada às condições limitantes de salinidade, substrato inconsolidado e pouco oxigenado (Soares *et al.*, 2003).

Os processos de combustão são responsáveis por grande parte da contaminação ambiental observada em ambientes costeiros. Estas reações de combustão da queima de madeira e de combustíveis fósseis não são totalmente eficientes, e geram, além de CO<sub>2</sub> e vapor d'água, subprodutos. Entre estes contaminantes liberados para a atmosfera, se incluem o carbono negro ou *black carbon* (BC) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

A introdução de partículas de carbono pirogênico (como produtos da queima de combustíveis fósseis e biomassa) nos ambientes costeiros pode ocorrer por deposição atmosférica de aerossóis continentais, material transportado por rios entre outras formas (Mannino & Harvey, 2004). Estas partículas são ubíquas no ambiente aquático e, frequentemente, representam cerca de 1-20 % do carbono orgânico total em sedimentos (Cornelissen & Gustafsson, 2004).

Carbono negro (BC) é o termo geral usado para descrever os resíduos carbonáceos produzidos pela combustão incompleta da matéria orgânica, representa um produto refratário e quimicamente complexo, é inferido como um contínuo de produtos de combustão, desde os mais lábeis (como os produtos da queima de biomassa) aos altamente refratários (como fuligem de diesel e grafite) (Fernandes *et al.*, 2003; Dickens *et al.*, 2004; Mannino *et al.*, 2004).

Nos últimos 30 anos, as pesquisas com BC foram difundidas e os resultados encontrados apresentaram-se surpreendentes, sendo BC detectado em importantes reservatórios geoquímicos, o que mostra novas direções nas pesquisas sobre sua função no ciclo do carbono (Masiello *et al.*, 2002).

A emissão de BC é conhecida a causa de alguns dos principais problemas ambientais, pois suas partículas contribuem para o aquecimento global e carregam compostos carcinogênicos, que causam sérios riscos à saúde. Por outro lado, o BC pode reduzir fortemente o risco representado por contaminantes orgânicos, altamente tóxicos, presentes em sedimentos e solos, devido à sorção eficiente de HPAs, bifenilas policloradas, dioxinas e difenileteres polibromados (Koelmans *et al.*, 2006).

A literatura é relativamente extensa em estudos que apresentam o BC como uma importante fase de sorção para HPAs e outros compostos planares (Gustafsson *et al.*, 1997; Xia & Ball, 1999; Jonker & Koelmans, 2002; Reddy *et al.*, 2002; Rockne *et al.*, 2002; Thorsen *et al.*, 2004; Lohmann *et al.*, 2005; Oen *et al.*, 2006). O aumento na sorção é, em geral, mais forte em contaminantes planares (mais tóxicos) e em baixas concentrações aquosas.

A sorção e desorção por solos e sedimentos são processos fundamentais que controlam o destino e transporte de poluentes orgânicos pouco polares ou apolares em sistemas aquáticos e sedimentares (Huang *et al.*, 2003). É observado que BC compreendido no carbono orgânico total (TOC) de solos e sedimentos pode reduzir a assimilação de poluentes por organismos em até 2 ordens de magnitude, o que implica na importância do detalhamento do estudo desta fração carbonácea, que evita avaliação de riscos ambientais errôneas (Koelmans *et al.*, 2006; Oen *et al.*, 2006).

Houve um aumento no consumo de combustíveis fósseis e queima de biomassa durante o século passado, o que acarreta um forte crescimento das introduções de BC no ambiente. As atividades antropogênicas em ambientes costeiros e estuarinos resultam no aumento da produção de BC, que afeta a poluição atmosférica e contamina sedimentos costeiros. Apesar do BC ser depositado, preferencialmente, próximo ao sítio de produção, há transporte a longas distâncias através de rios e atmosfera (Gustafsson *et al.*, 1997).

A Baía de Guanabara é um ambiente estuarino costeiro que possui um histórico de intensa contaminação causada pelo lançamento de efluentes industriais, esgotos domésticos, substâncias de origem petrogênica, substâncias originárias de indústrias de diferentes segmentos e outros compostos introduzidos na baía decorrentes da ação antropogênica (Consórcio de Universidades, 2000).

O desenvolvimento industrial se intensificou principalmente nas décadas de 1950 e 1960 na Baía de Guanabara, trazendo para este ambiente estuarino, altos índices de poluição e destruição de seus ecossistemas periféricos. O aumento do consumo e exploração de petróleo e derivados a partir de 1970, a presença de refinarias e a alta concentração de embarcações na baía são responsáveis por grande parte da poluição por compostos orgânicos (Consórcio de Universidades, 2000).

Diversos estudos sobre a presença de contaminantes têm sido realizados na Baía de Guanabara (Consórcio de Universidades, 2000; Loureiro *et al.*, 2001), porém, há a necessidade de pesquisas mais detalhadas sobre a fração carbonácea geosorvente da matéria orgânica presente neste ambiente, bem como sua importância na matéria orgânica total e na sorção e disponibilidade de contaminantes.

## 1.1. OBJETIVOS

A principal meta do presente estudo é a determinação da importância das fases orgânicas (lábil e refratária) em sedimentos de sistemas estuarinos e manguezais. Para isto, foram investigadas diferentes metodologias de quantificação do teor de BC em sedimentos e as propriedades de sorção de HPAs (estudos anteriores – (Nudi, 2005) e (Farias, 2006)) no material BC. A seguir, apresenta-se o esboço geral da dissertação:

Este trabalho se inicia com uma revisão da literatura sobre BC e sua distribuição no ambiente, sua definição, características físico-químicas e morfológicas e comentários sobre sua importância no ciclo global do carbono. É apresentado um breve histórico sobre a teoria e modelos da sorção de contaminantes orgânicos (principalmente HPAs) no BC e também da importância da disponibilidade destes contaminantes para a biota, levando em conta a presença de BC (Capítulo 2).

O Capítulo 3 inclui a validação de 2 metodologias (oxidação térmica a 375 °C e oxidação química com  $\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de quantificação do material BC em amostras de sedimento através da comparação com os resultados de um estudo de intercalibração internacional realizado em 2005 (disponível em ([www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html](http://www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html), 2005)). Nesta etapa também são apresentadas vantagens e desvantagens das metodologias avaliadas, bem como a seleção do método de oxidação térmica, que melhor se aplica às amostras de sedimento.

O Capítulo 4 constrói um quadro de distribuição de teores de  $\text{BC}_{\text{térmico}}$  na região interna da Baía de Guanabara e sua importância no carbono total (TOC) através das determinações de BC e TOC em sedimentos superficiais (0-2 cm) de 25 estações.

Os teores de carbono negro determinados pelo método de oxidação térmica ( $\text{BC}_{\text{térmico}}$ ) nos testemunhos sedimentares de 90 cm de 3 manguezais da região norte da Baía de Guanabara (Piedade, Nova Orleans e Suruí) estão apresentados no Capítulo 5. Também é apresentada a influência da sorção de HPAs no material BC pela relação entre as concentrações BC e de HPAs (determinados por (Farias, 2006)), que foi

avaliada através de: (i) correlações entre HPAs individuais e totais *versus* BC e OC (carbono orgânico lábil,  $OC = TOC - BC$ ) (Rockne *et al.*, 2002; Oen *et al.*, 2006); e (ii) análise de componente principal.

Um maior detalhamento sobre a importância da sorção de contaminantes no BC é realizado no Capítulo 6. As contribuições OC e BC como sorventes são examinadas em sedimentos dos manguezais da Baía de Guanabara através do isolamento de BC e experimentos de incubação com fortificação de pireno e a análise dos coeficientes de distribuição normalizados com BC. Estes experimentos foram baseados em (Accardi-Dey, 2003) e Accardi-Dey & Gschwend (2003).

O Capítulo 7 conclui o trabalho, resumindo os principais resultados.

## 1.2. SIGLAS E TERMOS UTILIZADOS

- BC = carbono negro (*black carbon*), partículas carbonáceas de combustão.
- OC = matéria orgânica lábil ou natural.
- TOC = carbono orgânico total, somatório de BC e OC.
- TN = nitrogênio total.
- $N_{res}$  = nitrogênio residual após tratamento térmico (CTO-375).
- *Soot-BC* = fração fuligem do BC.
- *Graphite-BC* ou *GBC* = fração grafite do BC.
- *Char-BC* = fração de carvão vegetal do BC.
- *Charcoal-BC* = fração de carvão mineral do BC.
- *POPs* = poluentes orgânicos persistentes.

### 1.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Accardi-Dey, A.; **Black Carbon in Marine Sediments: Quantification and Implications for the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** Massachusetts, 279p, 2003. Tese de Doutorado - Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution.

Accardi-Dey, A. & Gschwend, P. M.; **Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 21-29, 2002.

Consórcio de Universidades; **Relatório final de avaliação das condições presentes de funcionamento do Complexo Industrial REDUC/DTSE sob o ponto de vista de suas implicações ambientais.** Rio de Janeiro, 434, 2000.

Cornelissen, G. & Gustafsson, O.; **Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates.** *Environ. Sci. Technol.*, 38: 148-155, 2004.

Dickens, A. F.; Gélinas, Y.; Masiello, C. A.; Wakeham, S. & Hedges, J. I.; **Reburial of fossil organic carbon in marine sediments.** *Nature*, 427(22), 2004.

Farias, C. O.; **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal. Estudo de Caso : Baía de Guanabara.** Rio de Janeiro, 268p, 2006. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fernandes, M. B.; Skjemstad, J. O.; Johnson, B. B.; Wells, J. D. & Brooks, P.; **Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features.** *Chemosphere*, 51: 785-795, 2003.

Gustafsson, O.; Haghseta, F.; Chan, C.; Macfarlane, J. & Gschwend, P. M.; **Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase: Implications for PAH Speciation and Bioavailability.** *Environ. Sci. Technol.*, 31: 203-209, 1997.

Huang, W.; Peng, P.; Yua, Z. & Fu, J.; **Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments - Review.** *Applied Geochemistry.*, 18: 955-972, 2003.

Jonker, M. T. O. & Koelmans, A.; **Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Considerations.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3725-3734, 2002.

Kennish, M. J.; **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects.** *Marine Science.* I. o. M. a. C. Sciences. New Jersey 63-121, 1991.

Koelmans, A.; Jonker, M. T. O.; Cornelissen, G.; Bucheli, T. D.; van Noorta, P. C. M. & Gustafsson, O.; **Black carbon: The reverse of its dark side. Review.** *Chemosphere*, 63: 365-377, 2006.

Lima, A. L. C.; **Molecular and Isotopic Records of Combustion Inputs to the Environment Over the Last 250 Years.** Cambridge, 267, 2004. Tese de Doutorado - Chemical Oceanography and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology

Lohmann, R.; Macfarlane, J. K. & Gschwend, P. M.; **Importance of Black Carbon to Sorption of Native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor Sediments.** *Environ. Sci. Technol.*, 39: 141-148, 2005.

Loureiro, C. F. B.; Amador, E. S.; Franca, L. P.; Miranda, M. & Von der Weid, N.; **Indicadores do impacto socioambiental das atividades da Petrobrás na Baía de Guanabara - Relatório Final.** IBASE - Instituto Brasileiro de Análises Sociais e Econômicas, 157p, 2001.

Mannino, A. & Harvey, H. R.; **Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter.** *Limnol. Oceanogr.*, 49: 735-740, 2004.

Masiello, C. A.; Druffel, E. R. M. & Currie, L. A.; **Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6): 1025-1036, 2002.

Nudi, A. H.; **Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises.** Rio de Janeiro, 205 p, 2005. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Oen, A. M. P.; Cornelissen, G. & Breedveld, G. D.; **Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments.** *Environmental Pollution*, 141: 370-380, 2006.

Pernetta, J. C. & Milliman, J. D.; **Land-ocean interactions in the coastal zone - implementation plan.** Estocolmo, 215, 1995.

Reddy, C. M.; Pearson, A.; Xu, L.; McNichol, A. P.; Benner Jr, B. A.; Wise, S. A.; Klouda, G. A.; Currie, L. A. & Eglinton, T. I.; **Radiocarbon as a Tool To Apportion the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Environmental Samples.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1774-1782, 2002.

Rockne, K. J.; Shor, L. M.; Yong, L. Y.; Taghon, G. & Kosson, D.; **Distributed Sequestration and Release of PAHs in Weathered Sediment: The Role of Sediment Structure and Organic Carbon Properties.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2636-2644, 2002.

Soares, M. L. G.; Chaves, F. O.; Corrêa, F. M. & Silva Junior, C. M. G.; **Diversidade Estrutural de Bosques de Mangue e sua Relação com Distúrbios de Origem Antrópica: o caso da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro).** *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, 26: 101-116, 2003.

Thorsen, W. A.; Cope, W. G. & Shea, D.; **Bioavailability of PAHs: Effects of Soot Carbon and PAH Source.** *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2029-2037, 2004.

Ver, L. M. B.; Mackenzie, F. T. & Lerman, A.; **Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries.** *Chemical Geology*, 159: 283-304, 1999.

[www.geo.unizh.ch/physisbcringtrial.html](http://www.geo.unizh.ch/physisbcringtrial.html) (2005). BC-Ring Trial -- sponsored by the International Steering Committee (BC Steer) for Black Carbon (BC) Reference Materials (RMs).

Xia, G. & Ball, W. P.; **Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent.** *Environ. Sci. Technol.*, 33: 262-269, 1999.