

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA: CARBONO NEGRO (BC) NO AMBIENTE

2.1. INTRODUÇÃO

Carbono negro (BC) é um contínuo de produtos de combustão, que compreende desde os subprodutos degradáveis da queima de biomassa até o material altamente condensado, de fuligem de combustível e grafite de rochas sedimentares (Figura 2.1). Assim, os dados de BC são melhores compreendidos levando-se em conta este modelo de combustão, que foi primeiramente apresentado por John Hedges e Goldschmidt em 1999 (Hedges *et al.*, 2000; Masiello, 2004).

As partículas carbonáceas originadas por processos de combustão incompleta (BC) representam um grupo de compostos orgânicos exclusivamente terrestre encontrado em sedimentos marinhos (Eglington & Repeta, 2003), têm apresentado um grande interesse científico recente (20 - 30 anos), e compreende uma fração significativa do carbono orgânico total (TOC) em solos e sedimentos, de 1 - 20 % (Dickens *et al.*, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005).

BC pode ser produzido via condensação de partículas voláteis altamente “grafitizadas” (*soot-BC* ou fuligem) ou pela formação de resíduos sólidos de carbonização direta do material de plantas (*char-BC* ou carvão vegetal). Estas 2 formas de BC são relativamente inertes e são distribuídas globalmente pelo transporte hidrológico e eólico (atmosfera) (Eglington *et al.*, 2003).

A combustão incompleta de combustíveis fósseis leva à reações de recondensação na fase gasosa que produz estruturas globulares altamente aromáticas (como fuligem); a combustão incompleta de biomassa de vegetação também produz resíduos carbonizados, porém menos condensados. Estes sub-produtos de reações de combustão variam bastante estruturalmente, porém todos possuem em comum uma estrutura tridimensional composta de lâminas aromáticas empilhadas, com tamanho

que varia na faixa de nm a μm , altas áreas superficiais específicas (2 a 776 m^2/g) e nanoporosidade $< 10 \text{ \AA}$ (Koelmans *et al.*, 2006).

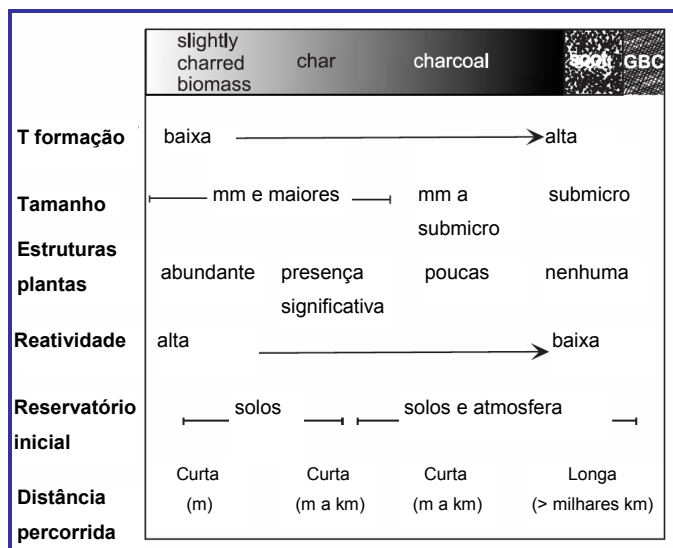


Figura 2.1. Contínuo dos produtos de combustão. Fonte: Lima (2004), modificado.

A Figura 2.2. apresenta a resistência relativa dos produtos de carbono negro em diferentes faixas de temperatura. O aumento da aromaticidade é diretamente proporcional ao incremento da resistência térmica e química; o material mais condensado (fuligem e grafite) resiste a temperaturas superiores a 375 °C (Masiello, 2004).

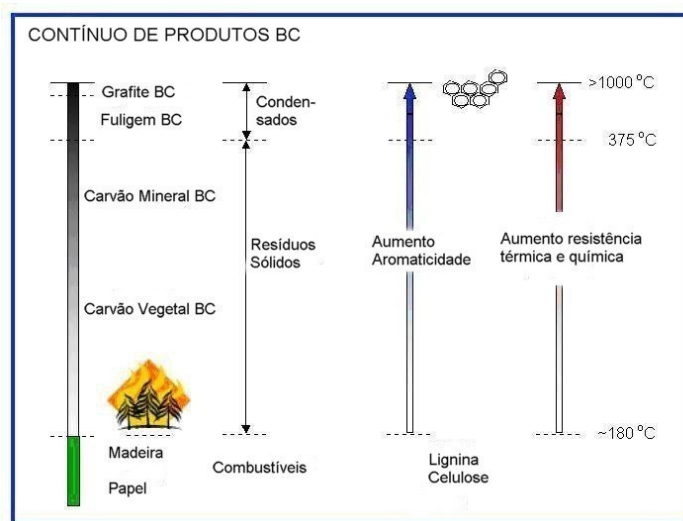


Figura 2.2. Características de resistência dos produtos BC. Fonte: www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html (2005), modificado.

Compreender as propriedades dos diferentes componentes do contínuo de combustão é essencial para uma interpretação precisa dos dados de BC; sendo o tamanho das partículas, o mecanismo de transporte e a reatividade as principais variáveis (Masiello, 2004).

A Figura 2.3 apresenta um esquema simplificado do ciclo do BC. As partículas pirogênicas são predominantemente emitidas por 2 fontes de combustão (queima de biomassa e combustíveis fósseis), são disseminadas no ambiente pelo transporte eólico e fluvial e via escoamento e erosão dos solos (Kuhlbusch, 1998 *apud* (Accardi-Dey, 2003).

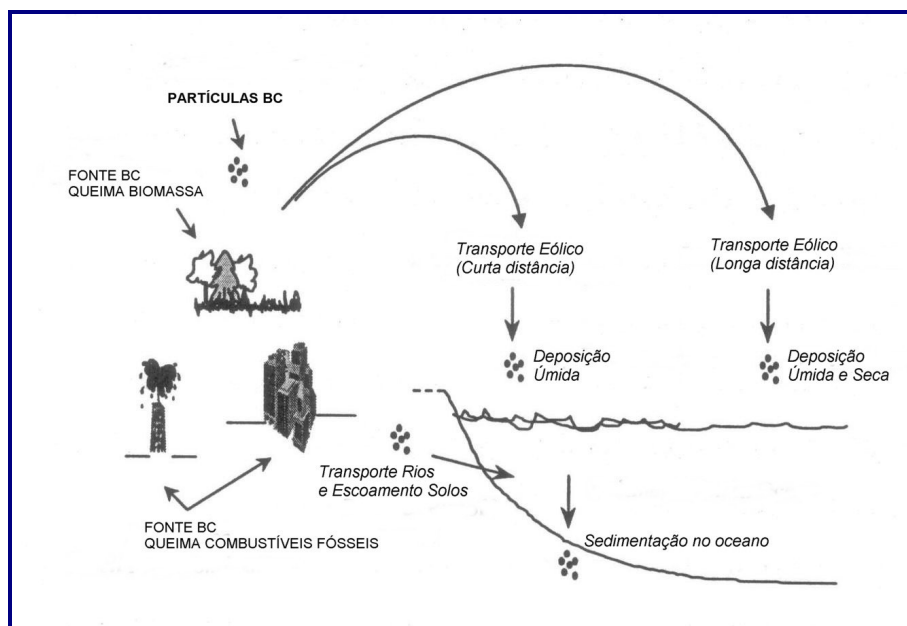


Figura 2.3. Esquema simplificado do ciclo de Carbono Negro (BC). Fonte: Kuhlbusch (1998) *apud* Accardi-Dey (2003).

O tamanho das partículas de BC é essencial na determinação das distâncias que será percorrida: as maiores tendem a depositar próximo à sua fonte, e as menores podem ficar retidas no ar e água, e são dispersas no ambiente por longas distâncias (Kuhlbusch, 1998 *apud* Accardi-Dey, 2003).

Uma vez aportados no oceano, o material BC irá eventualmente ser preservado nos sedimentos (Kuhlbusch, 1998 *apud* Accardi-Dey, 2003). Em áreas costeiras podem ainda ser introduzidos na coluna d'água por ressuspensão (Mitra *et al.*, 2002).

A concentração das partículas milimétricas de carvão vegetal (*charcoal BC*) em testemunhos sedimentares reflete o histórico de queima dos ecossistemas locais. Ao contrário, partículas de tamanho sub-micro (como fuligem de combustível) podem ficar em suspensão na atmosfera por um período de meses, se não sofrerem oxidação e lavagem (precipitação). Esta variação nas distâncias de transporte cria uma multiplicidade de sinais nos testemunhos sedimentares (Masiello, 2004).

Fernandes *et al.* (2003) investigaram a morfologia de diferentes BCs, com formas físicas e estados químicos variáveis (resíduos carbonáceos domésticos – chaminé; industrial – negro de carbono; urbano – fuligem de diesel e poeira urbana; e de processos naturais – resíduos de queima de vegetação). Os resultados mostraram características similares entre os resíduos industriais e urbanos, compostos de partículas esféricas pequenas (< 50 nm) e grandes áreas superficiais específicas ($108 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Por outro lado, resíduos de vegetação são maiores ($> 1 \mu\text{m}$) e exibem estruturas com camadas grandes e baixas áreas superficiais ($< 8 - 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Figura 2.4).

Outra característica do material BC é a baixa razão O/C (*soot-BC*: $< 0,2$; produtos de combustão de madeira: $0,2 - 0,6$), quando comparado aos produtos não BC (ácidos húmicos, madeira, celulose), que apresentam O/C $\sim > 0,7$ (Brodowski *et al.*, 2005).

Devido às suas características, as partículas de carbono negro podem reter poluentes, agir como um paleotraçador de queima de biomassa e funcionar como reservatório de carbono antropogênico. Tem sido proposto que agem como um agente importante do efeito estufa devido à sua habilidade em absorver radiação solar (Dickens *et al.*, 2004).

Em testemunhos sedimentares, teores de carbono negro servem como um indicador de processos históricos de combustão como resíduos de queima de vegetação, e podem determinar o aumento da influência de processos antropogênicos no ciclo global de carbono (combustíveis fósseis) (Mitra *et al.*, 2002).

Alguns estudos apresentam dados de BC referentes a registros de queima de vegetação (Cheng *et al.*, 2006; Forbes *et al.*, 2006) e dos riscos à saúde relativos à exposição ao BC (Highwood & Kinnersley, 2006).

Estima-se que carbono negro produzido pela queima de vegetação é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a quantidade produzida pela combustão de combustíveis fósseis. Entretanto, a queima de combustíveis fósseis é mais localizada e representa uma importante fonte de carbono negro no ambiente urbano (Fernandes *et al.*, 2003). Emissões globais de BC de combustíveis fósseis são estimadas em 7 a 24 Tg ($Tg = 10^{12}$ g) e 40 a 600 Tg para produtos de queima de biomassa (Reddy *et al.*, 2002).

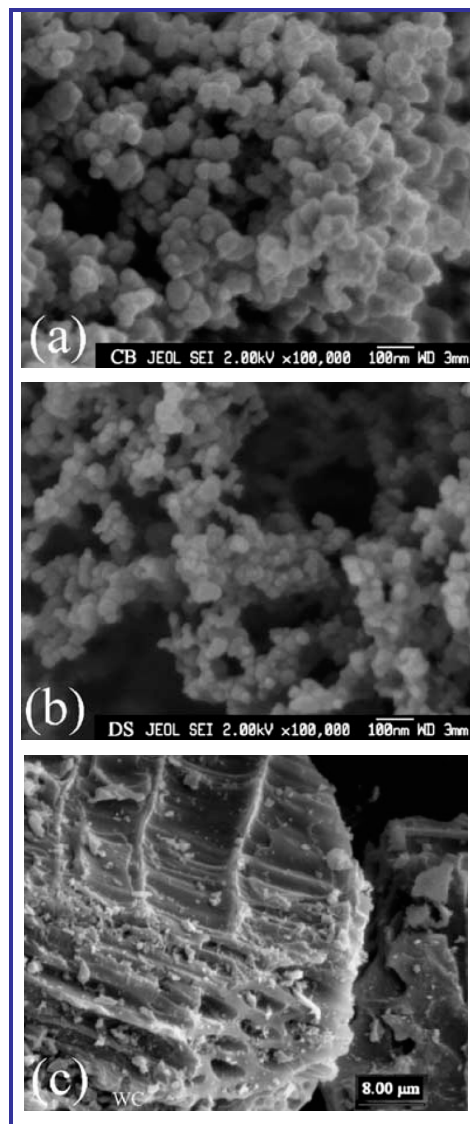


Figura 2.4. Microscopia eletrônica de varredura: (a) BC industrial; (b) fuligem de diesel; (c) resíduo de queima de eucalipto. Fonte: Fernandes *et al.* (2003), modificado.

BC pode ser um dos componentes principais de exportação de carbono dos rios para o oceano, mas os fluxos ainda não são conhecidos, e conseqüentemente, sua distribuição entre fontes naturais e antropogênicas em escala global ainda é incerta (Mitra *et al.*, 2002; Eglington *et al.*, 2003).

O balanço de entrada e saída de BC no ciclo global de carbono não fecha e Masiello *et al.* (2002) sugerem que o motivo para a discordância se deve ao estoque de BC em reservatórios intermediários, como no carbono orgânico dissolvido (BC entre 4 e 22 % do TOC) e solos terrestres, antes da deposição. Além disso, estudos revelam que as entradas fluviais de BC podem estar subestimadas (Eglington *et al.*, 2003).

Nas duas últimas décadas, muitos efeitos negativos do BC no ambiente foram reportados. Entre os quais se pode citar que é reconhecidamente catalisador de várias reações químicas na atmosfera (por exemplo, na formação de ácido nitroso que contribui para formação de ozônio fotoquímico e *smog*) e um importante constituinte de aerossóis, altamente eficazes na absorção da radiação solar e que, portanto, têm influência negativa sobre o clima (Koelmans *et al.*, 2006).

Recentemente, estudos têm mostrado que a precipitação de *soot-BC* na neve pode ser responsável por 25 % do aquecimento global do século passado, uma vez que reduz a refletância da luz solar no ártico (Hansen and Nazarenko, 2004 *apud* Lima, 2004). Além disso, BC tem sido reportado como causador de vários problemas respiratórios e cardiovasculares em humanos, pois o particulado no ar contém glóbulos de fuligem ultra-finos que migram para os pulmões carregando muitos compostos tóxicos carcinogênicos (p. ex. HPAs) (Koelmans *et al.*, 2006).

Em contrapartida a estes efeitos negativos, descobriu-se recentemente que partículas de BC também têm funções vantajosas para o ambiente. Estes compostos, provavelmente, oferecem as fases de ligação mais importantes com HPAs. BC age como 'supersorvente' também para outros compostos, como as bifenilas policloradas (PCBs), as dibenzo-*p*-dioxinas policloradas e furanos, e os difenileteres polibromados (PBDEs), o que o conecta com o ciclo global dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) (Cornelissen & Gustafsson, 2006; Koelmans *et al.*, 2006).

Sugere-se que a sorção dos POPs ao BC afeta um grande número de importantes processos ambientais, incluindo o transporte global, assimilação e biomagnificação destes nos organismos e deposição de POPs alóctones nas margens continentais. Assim, o conhecimento dos mecanismos de ligação dos POPs ao BC é crucial para o conhecimento de riscos humanos e ecológicos destes compostos (Cornelissen *et al.*, 2005).

2.2. SORÇÃO DE CONTAMINANTES AO CARBONO NEGRO

Sorção é um processo pelo qual um soluto se acumula em superfícies e interfaces (adsorção), o que afeta o seu transporte e reduz a reatividade química e biológica de compostos orgânicos hidrofóbicos, tais como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em sistemas aquáticos e sedimentares (Huang *et al.*, 2003).

Pesquisas recentes mostram que contaminantes hidrofóbicos em solos e sedimentos exibem um processo de sorção inconsistente com o modelo baseado em uma matéria orgânica homogênea, pois apresentam isotermas não-lineares, capacidade de sorção variável e taxas de sorção e desorção lentas. Estas características têm sido atribuídas aos diferentes tipos de material orgânico condensado, que exibem capacidades limitadas de sorção (Huang *et al.*, 2003).

Assim, o processo de sorção é o principal regulador da fração dos contaminantes orgânicos que estará livre para os ambientes costeiros, e portanto, poderá sofrer biodegradação por microorganismos (Lohmann *et al.*, 2005).

Nos anos 1970 e 1980, a comunidade científica definia que os teores de matéria orgânica em solos e sedimentos era a principal fase de ligação para os contaminantes orgânicos e um coeficiente de partição simples seria suficiente para quantificar a distribuição de equilíbrio de contaminantes orgânicos entre água e sedimentos (teoria de equilíbrio de partição). Esta teoria era amplamente utilizada em avaliações de risco para POPs (Koelmans *et al.*, 2006).

Esta teoria persistiu durante as duas últimas décadas, todavia, em estudos foram verificadas observações conflitantes com o modelo de sorção de um único domínio, como: (a) coeficientes de partição sedimento-água altos e; (b) competição da sorção entre compostos; e (c) isothermas de sorção não-lineares. Estas evidências foram explicadas pela presença de dois diferentes tipos de matéria orgânica (Luthy *et al.*, 1997).

Pesquisas recentes mostram que solos e sedimentos não possuem apenas matéria homogênea, mas também materiais particulados como BC e querogênio em diferentes concentrações. Weber *et al.* (2001) mostra a hipótese da existência de dois tipos de materiais orgânicos quimicamente e fisicamente diferenciados: 'carbono leve' (*soft carbon*) ou fase orgânica amorfa como material húmico; e 'carbono pesado' (*hard carbon*) ou fase orgânica condensada como BC.

A sorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos em fases de 'carbono leve' segue primariamente os processos de fracionamento lineares, e a sorção em fases de 'carbono pesado' exibem tanto absorção quanto adsorção. A sorção em sedimentos deve variar de um fracionamento linear a uma adsorção altamente não-linear, dependendo dos teores dos dois tipos de fases presentes (Huang *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2003).

Em síntese, dados empíricos têm mostrado que a teoria de equilíbrio de partição deve ser mais refinada e que um modelo duplo de sorção é necessário. Entretanto, a natureza e as formas de sorção da fase condensada eram especulativas até 1990, e apenas muito recentemente a presença de BC em sedimentos tem sido convincentemente relacionada ao processo de sorção (Koelmans *et al.*, 2006).

Observações levaram ao conceito de modelo de dupla sorção, o qual prediz que a matéria orgânica é composta de 2 domínios, como mostra a Figura 2.5: um domínio de *absorção* linear e não-competitiva (matéria orgânica amorfa – AOM); e um domínio de *adsorção* não-linear, extensiva e competitiva (geosorventes carbonáceos – CG) (Cornelissen *et al.*, 2005).

A *absorção* ocorre em materiais leves, degradados parcialmente 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.

A *adsorção* não-linear e extensiva tem sido recentemente observada em materiais condensados e aromáticos – domínio refratário do carbono negro. Assim, a sorção de compostos orgânicos em sedimentos é caracterizada por uma combinação de absorção na matéria orgânica leve e adsorção extensiva ao BC (Cornelissen *et al.*, 2005).

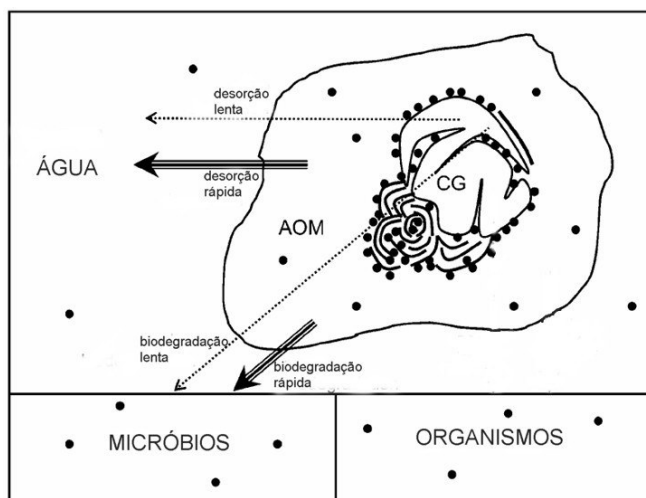


Figura 2.5. Domínios de reatividade sorção da matéria orgânica, onde GC representa os compostos carbonáceos geosorventes e AOM representa a matéria orgânica amorfa. Fonte: Cornelissen *et al.* (2005), modificado.

A adsorção de compostos no BC é não-linear e geralmente excede a absorção da matéria orgânica leve por um fator de 10-100. A sorção ao BC é particularmente extensa em compostos orgânicos que apresentam configurações planares e pode dominar completamente a sorção global em baixas concentrações aquosas de contaminantes (Cornelissen *et al.*, 2005; Cornelissen & Gustafsson, 2005).

A isoterma de Freundlich se aplica muito bem à sólidos com superfícies heterogêneas (Stumm & Morgan, 1996) e é comumente utilizada para relacionar as concentrações do geosorvente (como solos, sedimentos e resíduos de produtos da combustão) e a fase aquosa, podendo ser determinada pela seguinte equação: $q_e = K_f C_e^n$; onde q_e é a concentração de equilíbrio do composto na fase sorvente e C_e é a concentração de equilíbrio na fase aquosa, K_f é o coeficiente de sorção e n o parâmetro de linearidade do processo de sorção (Luthy *et al.*, 1997).

Entretanto, como anteriormente comentado, é necessário inserir o termo de adsorção para os resíduos carbonáceos na equação de partição global, o que resulta no somatório da absorção no carbono orgânico e a adsorção no carbono negro. A equação que expressa a sorção global é: $K_d = f_{oc}K_{oc} + f_{bc}K_{bc}C_w^{n-1}$; onde K_{bc} é o coeficiente de adsorção ao BC em $\text{mol kg}_{bc}^{-1}/(\text{mol L}^{-1})$; n é o expoente de Freundlich para sorção ao BC (estudos mostram que varia entre 0,6 e 0,8, valores típicos para pireno e fenantreno) e C_w é a concentração do composto na fase dissolvida, em $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gustafsson *et al.*, 1997; Luthy *et al.*, 1997; Accardi-Dey & Gschwend, 2003; Lohmann *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006).

Este modelo suporta a hipótese de que partículas carbonáceas capazes de sobreviver à oxidação térmica (375° C) são responsáveis pelo incremento da sorção de contaminantes orgânicos em sedimentos (Lohmann *et al.*, 2005).

Embora o BC seja considerado o sorvente mais importante para POPs, seu mecanismo de sorção ainda não é claramente caracterizado, pois as metodologias utilizadas para o isolamento desta fração (química ou térmica) não são padronizadas (Xia *et al.*, 1999; Accardi-Dey & Gschwend, 2002; Huang *et al.*, 2003).

2.2.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E CARBONO NEGRO

Hidrocarbonetos são substâncias compostas exclusivamente de carbono e hidrogênio e podem ser encontrados na natureza como constituintes da matéria orgânica vegetal e animal. A determinação das fontes de hidrocarbonetos em amostras ambientais é difícil devido a sua multiplicidade e a modificação após a introdução e a deposição no meio ambiente (NRC, 1985).

As várias fontes de hidrocarbonetos podem ser diferenciadas por características específicas em suas composições. Estas fontes podem estar relacionadas ao petróleo e seus constituintes, a processos de combustão incompleta ou à biossíntese recente (GESAMP, 1993).

Hidrocarbonetos são considerados lipídios neutros, substâncias orgânicas pouco solúveis em água que podem ser extraídas por solventes

de baixa polaridade (Saliot, 1994). Estas moléculas são aplicadas na identificação das fontes de material orgânico em sedimentos recentes e antigos, e são consideradas biomarcadores (Engel & Macko, 1993).

A determinação de hidrocarbonetos em ambientes impactados é realizada geralmente em sedimentos, pois este compartimento reflete as transformações históricas ocorridas no ambiente (Engel *et al.*, 1993).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) possuem 2 ou mais anéis benzênicos condensados e, apesar da existência de fontes naturais (como queima natural de florestas, erupções vulcânicas e exsudação de óleo), as contribuições antropogênicas de HPAs são predominantes (Lima, 2004). Devido às diversas fontes e associações com as partículas finas, os HPAs derivados de combustão são ubíquos no ambiente contemporâneo e o transporte atmosférico leva estes compostos a regiões remotas como sedimentos do Ártico (Kim *et al.*, 2005).

Os HPAs se formam da combustão incompleta de combustíveis, de material orgânico em geral e também são encontrados no petróleo pré-combustão. Por serem amplamente difundidos no ambiente e devido às suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas, têm sido um dos principais grupos de compostos tóxicos reconhecidos por órgãos nacionais e internacionais de controle ambiental (NRC, 1985).

Apresentam grande importância ambiental devido a sua toxicidade e persistência no ambiente (Neff, 1979; Hwang & Foster, 2006). A Figura 2.6 apresenta a estrutura química de alguns HPAs de importância ambiental.

Os HPAs podem ser separados em 3 categorias: biogênicos, petrogênicos e pirogênicos. (1) HPAs biogênicos são formados de processos biológicos naturais, como a diagênese. (2) HPAs petrogênicos são originados do petróleo, incluindo os HPAs parentais não substituídos e homólogos alquil de naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibentiofenos e crisenos, que são mais abundantes do que os parentais. (3) HPAs pirogênicos são formados como resultado da combustão incompleta, são caracterizados pela dominância de compostos não substituídos sobre seus homólogos correspondentes alquilados e compostos de HPAs de alta massa molecular, de 4 a 6 anéis, sobre aqueles de baixa massa molecular, de 2 a 3 anéis (Thorsen *et al.*, 2004). São os HPAs originados de combustão que

predominam na atmosfera urbana, como o fenantreno, fluoranteno e pireno (Wang *et al.*, 1999; Wang & Fingas, 2003).

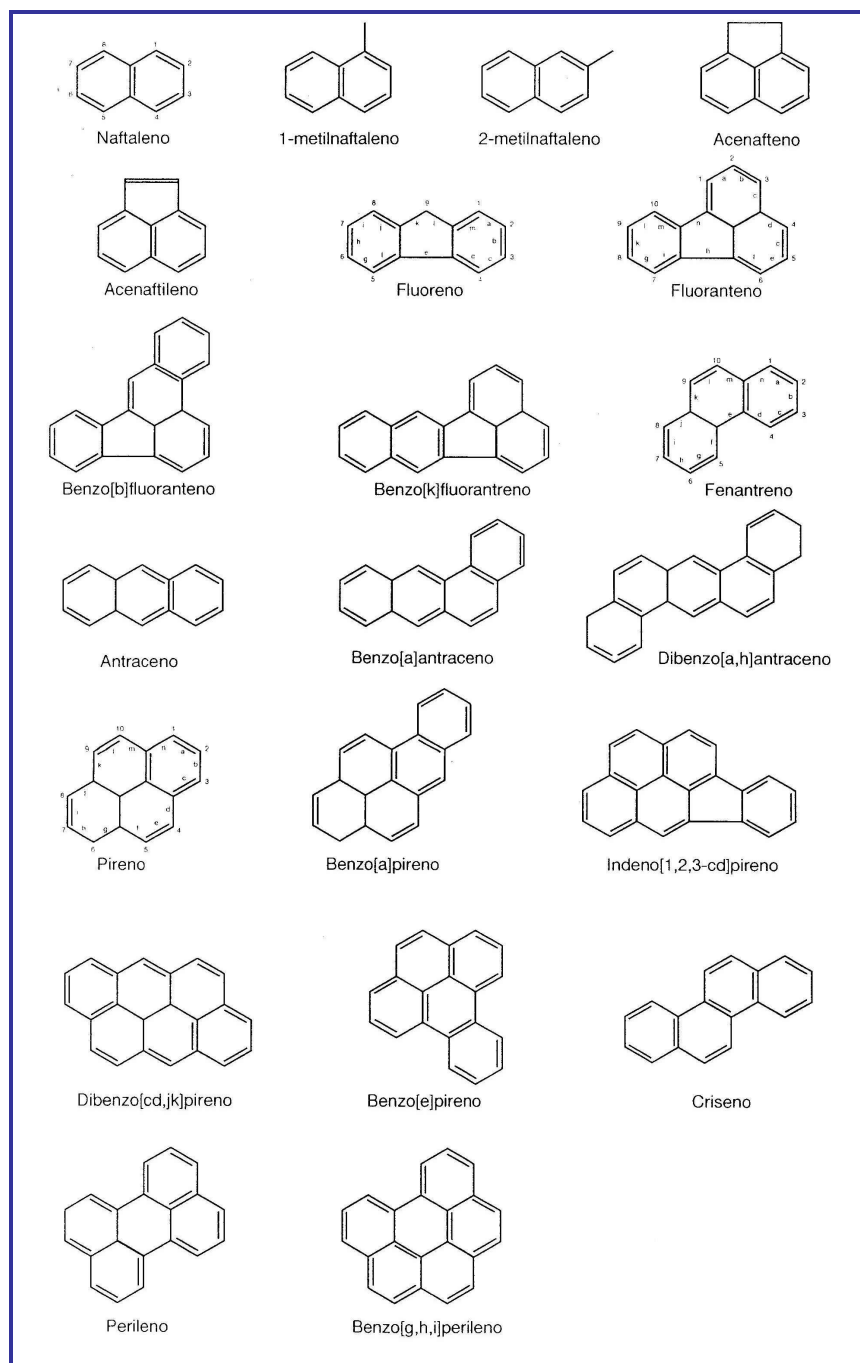


Figura 2.6. Estrutura química de alguns HPAs de importância ambiental.

As propriedades físico-químicas dos HPAs influenciam fortemente sua volatilidade, solubilidade e decomposição. Em geral, o aumento de massa do

composto diminui sua pressão de vapor e a solubilidade na água (Irwin, 1997).

HPAs substituídos possuem solubilidades inferiores a seus homólogos não-substituídos, a qual decresce com o aumento do grau de alquilação. Além disso, HPAs lineares são geralmente menos solúveis que os isômeros angulares (Neff, 1979).

Para comunidades biológicas e atividades humanas, a poluição marinha causada por hidrocarbonetos em ambientes naturais envolve impactos negativos, tanto imediatos, como no caso de derramamentos de óleo, quanto de longo prazo, resultantes de poluição crônica (transporte, atividades industriais, lançamento de efluentes, etc), quadro típico de regiões costeiras (EPA, 2000).

Os HPAs podem ser liberados diretamente para o ambiente por atividades humanas, por processos naturais (exsudação) e por processos diagenéticos via precursores biogênicos, como o perileno. A biossíntese é considerada uma fonte local de pouco impacto nas concentrações globais de HPAs, sendo a combustão incompleta (queima de biomassa recente – madeira e fóssil) a principal fonte ubíqua de HPAs no ambiente (Lima, 2004).

O aporte de HPAs a partir de fontes estacionárias sofreu um decréscimo global desde os anos de 1940 enquanto as fontes de emissão móveis (p. ex., veículos) parecem responsáveis pelo aumento de aportes recentes para sedimentos, especialmente a partir dos anos 1980, na maioria das áreas urbanas, onde há uma correlação positiva entre o crescimento populacional e o aumento do tráfego veicular (Hwang *et al.*, 2006).

Neff (1979) apresenta as principais atividades que introduzem HPAs no ambiente, dentre os quais: pirólise de madeira para produção de carvão; operações de transporte, estocagem e refino de petróleo; incineração de resíduos domésticos e industriais; queimadas e geração de energia via queima de combustíveis fósseis. Pode-se notar que a maioria das atividades antropogênicas gera produtos de combustão.

Apesar muitos estudos focarem a poluição por óleo, fontes e destinos de HPAs pirogênicos no ambiente são objeto de diversas pesquisas (Wingfors *et al.*, 2001; Orlinski, 2002; Lima, 2004; Hwang *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006).

Os compostos orgânicos presentes nos combustíveis fósseis, durante a queima são fragmentados em moléculas instáveis menores que podem reagir por diferentes vias reacionais, produzindo o primeiro anel aromático. A seguir, esta pequena molécula leva ao crescimento do sistema aromático e formação de estruturas maiores e mais estáveis de multi-anéis (Figura 2.7, Lima, 2004).

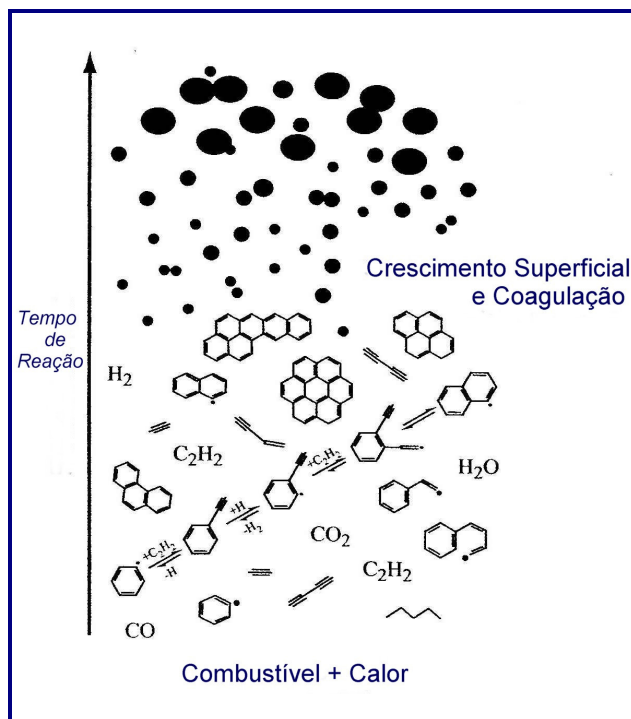


Figura 2.7. Esquema de Formação de HPAs e partículas de fuligem durante a combustão.

Fonte: Richter & Howard, 2000 *apud* Lima, 2004.

Uma correlação inversa pode ser observada entre as concentrações de HPAs e fuligem durante o processo de combustão, com o decréscimo das concentrações de HPAs a medida que há formação de fuligem. Os processos posteriores correspondem à oxidação pirolítica de HPAs à CO e CO₂, na qual radicais OH• são os principais oxidantes para conversão, na presença de combustível abundante, e O₂ se houver combustível limitado. As condições de queima podem influenciar a quantidade de cada HPA produzido e o tipo de combustível influencia as características físico-químicas dos produtos de combustão que serão formados (Ritcher & Howard, 2000 *apud* Lima, 2004).

A remoção dos HPAs pirogênicos emitidos na atmosfera nas fases de gás e particulado pode ocorrer por deposição úmida ou seca. A deposição úmida de HPAs é relativamente simples, e se dá em função da precipitação de chuva e neve. As determinações das taxas de deposição seca são mais complexas devido às incertezas das velocidades de deposição de partículas atmosféricas e por serem função das condições atmosféricas prevalentes, como velocidade do vento e umidade (Lima, 2004).

As fontes de material podem ser inferidas através de razões moleculares de HPAs individuais. O uso de razões de HPAs para inferir assinaturas de fontes em sedimentos requerem conhecimento de estabilidade termodinâmica de diferentes HPAs. Yunker (2002) apresenta diferentes razões para distinção de fontes, entre as quais: HPAs parentais de massas 178, 202, 228 e 276, dimetilfenantrenos (1,7/2,6+1,7 – DMP), séries de HPAs alquilados fenantreno/antraceno e fluoranteno/pireno.

BC e HPAs são, portanto, produtos da combustão incompleta de combustíveis fósseis, biomassa e de detritos de material orgânico (Reddy *et al.*, 2002). A relação entre BC e HPAs é discutida em vários estudos (Gustafsson *et al.*, 1997; Næs *et al.*, 1998; Jonker & Koelmans, 2002; Mitra *et al.*, 2002; Reddy *et al.*, 2002; Rockne *et al.*, 2002; Thorsen *et al.*, 2004; Lohmann *et al.*, 2005; Cornelissen *et al.*, 2006; Oen *et al.*, 2006) onde são demonstrados a importância do BC na sorção de HPAs.

Dados existentes indicam que BC pode afetar significativamente a especiação de HPAs no ambiente. Um grande número de estudos recentes reporta valores de K_{OC} (coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico) mais elevados do que o esperado (excedendo 1 a 2 ordens de magnitude) em diferentes ambientes (lagunares, estuarinos e marinhos), o que sugere a presença de uma outra fase particulada condensada fortemente associada aos HPAs (Gustafsson *et al.*, 1997).

Em geral, nos casos onde a quantidade de BC no TOC é superior a 10 %, cerca de 90 % dos HPAs podem estar ligados à fração BC. Para HPAs, a sorção ao material BC é 10-1000 vezes mais forte do que com outros materiais orgânicos geosorventes (como substâncias húmicas e fúlvicas) (Cornelissen *et al.*, 2006; Oen *et al.*, 2006).

2.2.2. FATORES QUE AFETAM A BIOTA

Para avaliar a disponibilidade de compostos tóxicos aos organismos é necessário investigar a sua distribuição no ambiente (Thorsen *et al.*, 2004).

Biodisponibilidade é definida como uma medida de acessibilidade de compostos químicos para os organismos vivos. No caso da degradação microbiológica de poluentes orgânicos associados a solos e sedimentos, assume-se que os organismos podem utilizar substratos dissolvidos ou nas superfícies externas das partículas (Huang *et al.*, 2003).

Podemos avaliar a disponibilidade de HPAs na ambiente através da comparação das concentrações dos HPAs individuais em organismos bentônicos com as concentrações destes HPAs no sedimento. Esta comparação é descrita como fator de acumulação biota-sedimento (BSAF) (Thorsen *et al.*, 2004) e a equação que determina o BSAF, definida por:

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

onde C é a concentração do composto na biota e no sedimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$), f_{lip} é a fração lipídica na biota e f_{OC} é a fração de carbono orgânico total no sedimento. É importante salientar que as características ecológicas como biomagnificação, ingestão de sedimentos, eliminação e transformação metabólica podem influenciar o BSAF (Moermond *et al.*, 2005).

Características sedimentares também podem influenciar a disponibilidade de contaminantes orgânicos e conseqüentemente os BSAF através de mecanismos físico-químicos. Recentemente, estudos de acumulação de contaminantes na biota têm focalizado a importância relativa de geosorventes carbonáceos de alta afinidade (material BC) e da matéria orgânica leve/amorfa. Assume-se que o BSAF é aproximadamente igual à unidade quando os contaminantes orgânicos apresentam afinidades similares entre lipídios e carbono orgânico ($K_{lip} \sim K_{OC}$) (Moermond *et al.*, 2005).

Devido a sua natureza hidrofóbica, os HPAs se encontram preferencialmente associados a fases de carbono particulado (Thorsen *et al.*,

2004). Alguns estudos têm reportado que HPAs podem exibir baixa disponibilidade química e biológica (Thorsen *et al.*, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005; Moermond *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006), o que leva a níveis de toxicidade menores que as concentrações preditas pela teoria de equilíbrio de partição.

Moermond *et al.* (2005) apresentaram os fatores de acumulação biota-sedimento para 46 PCBs e 47 HPAs, e encontraram valores de BSAF mais baixos (0,5 e 0,7) que o esperado teoricamente ($BSAF = 1$). Esta discrepância pode estar associada à presença de material BC. Devido a estes resultados, foi proposta a inclusão do termo do material BC na equação do modelo de estado estacionário para o BSAF.

As equações tradicionais de BSAF consideram apenas o carbono orgânico como fase de sorção, mas o material BC pode fornecer uma fase de sorção adicional para HPAs e outros compostos planares. Assim, o BSAF “modificado” pela adição do termo BC foi descrito como na equação (Thorsen *et al.*, 2004):

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

Devido a estas observações, o conhecimento do mecanismo de sorção ambiental do BC e da função desta fração se faz necessário para uma avaliação correta da distribuição de HPAs individuais em solos e sedimentos (Cornelissen *et al.*, 2006).

2.3. 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.

Accardi-Dey, A. & Gschwend, P. M.; **Reinterpreting Literature Sorption Data Considering both Absorption into Organic Carbon and Adsorption into Black Carbon.** *Environ. Sci. Technol.*, 37: 99-106, 2003.

Brodowski, S.; Amelung, W.; Haumaier, L.; Abetz, C. & Zech, W.; **Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.** *Geoderma Mechanisms and regulation of organic matter stabilisation in soils*, 128(1-2): 116-129, 2005.

Cheng, C.-H.; Johannes, L.; E, T. J.; D, B. S. & H, E. M.; **Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes.** *Organic Geochemistry*, in press, 2006.

Cornelissen, G.; Gustafsson, M.; Bucheli, T. D.; Jonker, M. T. O.; Koelmans, A. & Van Noort, P. C. M.; **Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation.** *Environ. Sci. Technol.*, 39(18): 6881-6895, 2005.

Cornelissen, G. & Gustafsson, O.; **Importance of Unburned Coal Carbon, Black Carbon, and Amorphous Organic Carbon to Phenanthrene Sorption in Sediments.** *Environ. Sci. Technol.*, 39: 764-769, 2005.

Cornelissen, G. & Gustafsson, O.; **Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental Black carbon.** *Environmental Pollution*, 141(3): 526-531, 2006.

Dickens, A. F.; Gélinas, Y. & Hedges, J. I.; **Physical separation of combustion and rock sources of graphitic black carbon in sediments.** *Marine Chemistry*, 92: 215-223, 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.

Eglinton, T. I. & Repeta, D. J.; **Organic Matter in the Contemporary Ocean.** *Treatise on Geochemistry*. H. Elderfield. V6. The Oceans and Marine Geochemistry, p145-180, 2003.

Engel, M. H. & Macko, S. A.; **Organic Geochemistry: Principles and Applications.** *Plenum Press*. New York and London, 546p, 1993.

EPA; **Equilibrium partitioning sediment guidelines (ESGs) for the protection of benthic organisms: PAH mixtures - Draft.** *U.S. Environmental Protection Agency: Office of Science and Technology and Office of Research and Development*. Washington DC, 2000.

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.

Forbes, M. S.; Raison, R. J. & Skjemstad, J. O.; **Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems.** *Science of The Total Environment*, 370(1): 190-206, 2006.

GESAMP; **Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment.** *GESAMP - IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UNEP*. 180p, 1993.

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.

Hedges, J. I.; Eglinton, G.; Hatcher, P. G.; Kirchman, D. L.; Arnosti, C.; Derenne, S.; Evershed, R. P.; Kogel-Knabner, I.; de Leeuw, J. W. & Littke, R.; **The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments.** *Organic Geochemistry*, 31(10): 945-958, 2000.

Highwood, E. J. & Kinnersley, R. P.; **When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health.** *Environment International*, 32(4): 560-566, 2006.

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.

Huang, W.; Yong, T. M.; Schlautman, M. S.; Yu, H. & Weber, W. J. (1997). **A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 9. General Isotherm Nonlinearity and Applicability of the Dual Reactive Domain Model.** *Environ. Sci. Technol.* 31: 1703-1710.

Hwang, H. M. & Foster, G. D.; **Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA.** *Environmental Pollution*, 140: 416-426, 2006.

Irwin, R. J.; **Environmental Contaminants Encyclopedia PAHs Entry.** *National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operations Branch*. Colorado, 176, 1997.

Jonker, M. T. O. & Koelmans, A.; **Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4107-4113, 2002.

Kim, Y.; Hatsushika, H.; Muskett, R. R. & Yamazaki, K.; **Possible effect of boreal wildfire soot on Arctic sea ice and Alaska glaciers.** *Atmospheric Environment*, 39(19): 3513-3520, 2005.

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.

Luthy, R. G.; Aiken, G. R.; Brusseau, M. L.; Cunningham, S. D.; Gschwend, P. M.; Pignatello, J. J.; Reinhard, M.; Traina, S. J.; Weber, W. J. & Westall, J. C.; **Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. Critical Review**. *Environ. Sci. Technol.*, 31(12): 3341-3347, 1997.

Masiello, C. A.; **New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry. New Approaches in Marine Organic Biogeochemistry: A Tribute to the Life and Science of John I. Hedges**, 92(1-4): 201-213, 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.

Mitra, S.; Bianchi, T. S.; McKee, B. A. & Sutula, M.; **Black Carbon from the Mississippi River: Quantities, Sources, and Potential Implications for the Global Carbon Cycle**. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2296-2302, 2002.

Moermond, C. T. A.; Zwolsman, J. J. G. & Koelmans, A.; **Black Carbon and Ecological Factors Affect In Situ Biota to Sediment Accumulation Factors for Hydrophobic Organic Compounds in Flood Plain Lakes**. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3101-3109, 2005.

Næs, K.; Axelman, J.; Naf, C. & Broman, D.; **Role of Soot Carbon and Other Carbon Matrices in the Distribution of PAHs among Particles, DOC, and the Dissolved Phase in the Effluent and Recipient Waters of an Aluminum Reduction Plant**. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1786-1792, 1998.

Neff, J. M.; **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment - Sources, Fates and Biological Effects**. *Applied Science Publishers*. London, 262p, 1979.

NRC; **Oil in the sea - inputs, fates and effects**. *National Academy Press*. Washington, D. C., 602p, 1985.

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.

Orlinski, R.; **Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons: concentrations profile and distribution along Warsaw main streets.** *Chemosphere*, 48: 181-186, 2002.

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.

Saliot, A.; **Marine organic biogeochemistry.** *Oceanics*. 197p, 1994.

Stumm, W. & Morgan, J. J.; **The solid-solution interface.** *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. E. S. a. Technology. A Wiley-Interscience publication. 516-613, 1996.

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.

Wang, Z. & Fingas, M.; **Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques.** *Marine Pollution Bulletin*, 47: 423-452, 2003.

Wang, Z.; Fingas, M. & Page, D. S.; **Oil spill identification (Review).** *Marine Pollution Bulletin*, 843: 369-411, 1999.

Wang, Z.; Li, K.; Lambert, P. & Yang, C.; **Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products.** *Journal of Chromatography A*, doi:10.1016/j.chroma.2006.10.085, 2006.

Weber, W. J.; LeBoeuf, E. J.; Yong, T. M. & Huang, W.; **Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences - Review.** *Wat. Res.*, 35(4): 853-868, 2001.

Wingfors, H.; Sjodin, A.; Haglund, P. & Brorstrom-Lunden, E.; **Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden.** *Atmospheric Environment*, 35: 6361-6369, 2001.

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.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D. & Sylvestre, S.; **PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.** *Organic Geochemistry*, 33(4): 489-515, 2002.