

3. AVALIAÇÃO METODOLÓGICA DA DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO (BC) EM SEDIMENTOS

3.1. INTRODUÇÃO

Muitos métodos são propostos para a separação dos compostos de carbono negro (BC) da matéria orgânica lábil de solos e sedimentos, porém ainda não é universalmente definida qual fração do contínuo dos resíduos de combustão pode ser isolada por cada metodologia, ou como se pode separar efetivamente o material BC do material não-BC (Dickens *et al.*, 2004).

As diferenças na origem dos sub-produtos de combustão (biomassa, combustível fóssil) estabelecem destinos distintos para as diferentes formas de BC no ambiente, e a metodologia determinará a quantidade e o tipo detectável de BC. A heterogeneidade do BC, a capacidade variável das metodologias para remoção da fração não-BC e a presença de material BC de diferentes origens fazem com que os resultados dos teores BC de diferentes metodologias possam variar drasticamente (Huang *et al.*, 2003; Masiello, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005).

Na literatura, encontramos 6 classes de técnicas de determinação de BC (Masiello, 2004): (1) *microscópicas* e (2) *ópticas*, que medem o número de fragmentos de BC sob condições microscópicas em uma amostra, (3) *térmicas* e (4) *químicas*, onde o material não-BC é removido por oxidação seletiva (térmica ou química) e o resíduo restante – BC é quantificado por diversos métodos de detecção, (5) *espectroscópicas*, através da localização precisa de bandas (no infravermelho) ou regiões (no RMN) características dos produtos de combustão e de (6) *marcador molecular*, que medem as concentrações de classes de compostos específicas associadas ao BC.

Cornelissen *et al.* (2005) realizaram um levantamento de metodologias de análise encontradas na literatura, os métodos óticos, térmicos e químicos são os mais extensivamente utilizados. Normalmente, um pré-tratamento da

amostras é realizado para descarbonatação e desmineralização com ácido clorídrico diluído (carbonatos) e ácido fluorídrico (silicatos), respectivamente.

Masiello (2004) em sua revisão metodológica, salienta as diferenças entre os métodos e as faixas do contínuo dos produtos de combustão que estas podem isolar (Figura 3.1). O autor evidencia a impossibilidade da comparação entre as concentrações de BC obtidas por técnicas que determinam distintas faixas do contínuo, como métodos térmicos e microscópicos, por exemplo.

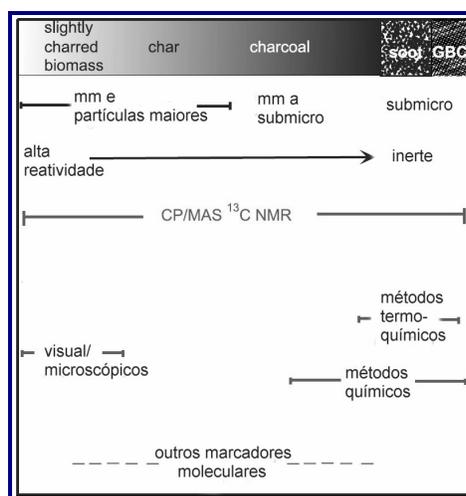


Figura 3.1. Regiões do contínuo de combustão detectadas por cada metodologia analítica.

Fonte: Masiello, 2004, modificada.

Progressos limitados têm sido realizados para padronização das técnicas de quantificação e caracterização do BC (Eglington & Repeta, 2003).

No intuito de desenvolver materiais de referência para determinação de BC, o projeto internacional “Análises comparativas de materiais de referência para carbono negro” realizou a distribuição de amostras de referência (aerossóis, solos e sedimentos) para diversos laboratórios e os resultados analíticos foram apresentados durante o encontro da União Européia de Geociências, em 2005. Os resultados das determinações de BC estão disponíveis para diferentes materiais de referência e, dentre eles, o

sedimento marinho NIST SRM1941b. (www.geo.unizh.ch/physbringtrial.html, 2005).

Esta dissertação inclui a validação metodológica da (i) oxidação térmica a 375 °C e (ii) oxidação química com Cr₂O₇/H₂SO₄ para determinação do material BC em amostras de sedimento. Para tal foi avaliada a concordância entre resultados encontrados e o valor de referência aceito como verdadeiro para o material de referência NIST - SRM 1941b.

As vantagens e desvantagens das 2 metodologias foram avaliadas para seleção daquela que melhor se aplica às amostras de sedimento utilizadas neste estudo.

3.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.1. ÁREA DE ESTUDO

3.2.1.1. REGIÃO DA BAÍA DE GUANABARA

A Baía de Guanabara é um ambiente estuarino que se localiza em uma posição estratégica de interesse industrial e possui uma alta densidade populacional. Está localizada na região central do litoral do Rio de Janeiro e é delimitada pelas coordenadas 22° 40' S e 23° 00' S e 43° 00' W e 43° 20' W (Figura 3.2 - 1) (Amador, 1997; Kjerfve *et al.*, 1997).

É um ambiente estuarino tropical que possui um espelho d'água atual de 377 km² excluindo suas ilhas e considerando seu limite externo formado pelas pontas de Copacabana e de Itaipu e as ilhas do Pai, Mãe e Menina (Loureiro *et al.*, 2001). É a baía mais proeminente do Brasil, compreendendo as cidades do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, São Gonçalo, Niterói e diversas comunidades pequenas ao longo de sua margem (Amador, 1992; Kjerfve *et al.*, 1997).

A profundidade média atual da Baía de Guanabara é de 7,6 m, sendo de aproximadamente 16,9 m em uma linha imaginária entre as pontas do Calabouço e Gragoatá, na porção externa da baía (Amador, 1997). Considerando o seu complexo modelo de circulação, a baía é compartimentada, e é classificada como estuário de cunha salina em regiões

com estratificação máxima; e estuário de águas parcialmente misturadas em outras regiões com ausência de um gradiente salino bem definido (Pritchard, 1967 *apud* Loureiro *et al.*, 2001).

Os mecanismos relacionados aos processos de assoreamento e sedimentação na baía são governados por (i) variáveis físicas, como mecanismos de transporte e deposição, (ii) variáveis químicas, como características do meio de deposição (pH e capacidade de floculação dos sedimentos) e (iii) variáveis biológicas, que se relacionam principalmente com as transformações biológicas ou biogeoquímicas do ambiente. O transporte e deposição de sedimentos são basicamente direcionados pela ação das correntes produzidas pelos ciclos de maré, o influxo fluvial na interface com os sistemas fluviais e a ação das ondas e/ou correntes litorâneas na interface com o oceano adjacente (Loureiro *et al.*, 2001).

Em consequência do aumento da carga de contaminantes e das características oceanográficas modificadas pela ação antropogênica, os sedimentos da Baía de Guanabara têm acumulado quantidades significativas de substâncias como metais pesados, nutrientes, hidrocarbonetos de petróleo e carga orgânica de origem doméstica e industrial (Consórcio de Universidades, 2000).

Fontes pontuais de poluição de BC no estuário da Baía de Guanabara estão relacionadas ao grande número de automóveis, barcos de grande e pequeno porte e a presença das diversas indústrias em seu entorno. Em 1980 (FEEMA, 1998) contabilizou cerca de 10.000 indústrias, principalmente nas áreas de construção naval, têxtil, petroquímica, farmacêutica, material elétrico e mecânico, das quais 5.000 eram potencialmente poluidoras.

Em seu parque industrial estão localizados diversos estabelecimentos ligados à área petrolífera, sendo 16 terminais de óleo e derivados, 12 estaleiros, 2 refinarias de petróleo (incluindo a REDUC, segunda maior do país), cerca de 2000 postos de serviço, 2 portos comerciais (incluindo o Porto do Rio de Janeiro, terceiro maior do país) e a 2^o maior frota automobilística do país (FEEMA, 1998); (Consórcio de Universidades, 2000). A presença destas fontes e os mecanismos de transporte de sedimentos influenciam a deposição de BC neste ambiente.

AMOSTRAGEM: As amostras analisadas nesta dissertação foram coletadas em uma campanha integrante do Projeto de Avaliação Ambiental da Baía de Guanabara – CENPES/Petrobrás. Este projeto tem como objetivo a realização de um estudo detalhado sobre a presença de hidrocarbonetos em águas e sedimentos da Baía de Guanabara, visando conhecer a importância relativa das diferentes fontes de hidrocarbonetos e o estado do meio ambiente em relação a estas substâncias. Para tal, foram escolhidos 25 pontos da região infralitoral da Baía de Guanabara.

As amostras foram coletadas em 20, 21 e 22/julho de 2005, utilizando o navio Astro Ubarana, uma traineira e um bote. A amostragem ocorreu por meio de testemunhadores de tubos de alumínio, operados manualmente por mergulhadores, em que a camada superficial do sedimento (0 – 2 cm) foi retirada com auxílio de espátula metálica.

3.2.1.2. MANGUEZAIS DA BAÍA

Os manguezais são ecossistemas costeiros, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, sujeito ao regime de marés. São constituídos de espécies vegetais lenhosas típicas (angiospermas) e micro e macroalgas, adaptadas à flutuação de salinidade (Schaeffer-Novelli, 1995).

A função do manguezal que mais tem se destacado é de ser vital para manutenção dos estoques pesqueiros de regiões tropicais e subtropicais, servindo de abrigo para espécies de valor econômico e constituindo uma importante fonte de matéria orgânica para águas adjacentes. Desta forma, funciona como um ‘transformador’ de nutrientes em matéria orgânica que é exportada para a região costeira (Consórcio de Universidades, 2000).

Na baía de Guanabara, os manguezais cobrem atualmente uma área de 68 km² e, assim com outros sistemas marginais (lagunas e outros), diminuíram em cerca de 70 % da sua área original (JICA, 1994). Desde o início da fundação e expansão da cidade do Rio de Janeiro, esta diminuição de área aconteceu progressivamente devido à drenagem, deposições de lixo e desmatamentos. Esta história de degradação é diretamente relacionada ao ‘desenvolvimento’ dos centros urbanos a ela associados (Amador, 1997).

Segundo Amador (1997), atualmente os manguezais da bacia da baía de Guanabara ocupam áreas bastante reduzidas e deste total, 1,2 % está localizada na região leste; 58,1 % à norte; 8,6 % à noroeste; e 0,7 % à oeste.

A região de estudo compreende 3 manguezais da porção norte da baía de Guanabara: Suruí, Nova Orleans e Piedade, apresentada na Figura 3.2 – 2. Salieta-se que estes manguezais foram escolhidos como área para realização de extensos estudos sobre a avaliação da contaminação e degradação de óleo em testemunhos sedimentares (Farias, 2006) e sobre o impacto na biota (Nudi, 2005).

AMOSTRAGEM: A coleta de testemunhos sedimentares foi realizada em outubro de 2004 nos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade. Os testemunhos de cerca de 1 m foram amostrados com tubos de alumínio de 7 cm de diâmetro que foram enterrados com o auxílio de um pistão. A metodologia de amostragem pode ser encontrada detalhadamente em (Farias, 2006).

Nos manguezais de Suruí e Nova Orleans foram realizadas coletas de testemunhos em 2 estações de coleta, sendo a Estação 1 localizada próxima à franja do manguezais e a Estação 2 distante 100 m da Estação 1. No manguezal de Suruí, a Estação 2 está localizada em direção ao Rio Suruí-Mirim, onde observa-se ainda a influência direta da maré. No manguezal de Nova Orleans, a Estação 2 está elevada em 20 cm em relação à Estação 1, sofrendo menos influência da maré (Farias, 2006; Soares *et al.*, 2006).

No manguezal de Piedade, a coleta ocorreu na Estação 1, próxima à franja (Farias, 2006).

Amostras compostas foram produzidas a partir de 5 testemunhos obtidos de uma transversal nas estações de coleta (1 no ponto central, 2 distantes 10m a direita e a esquerda do ponto central; e 2 distantes 20 m a direita e a esquerda do ponto central), localizados paralelamente à margem do manguezal na Baía de Guanabara (Farias, 2006).

Os testemunhos sedimentares foram seccionados em laboratório por (Farias, 2006), e foram obtidos aproximadamente 13 camadas amostrais em cada estação. A identificação das amostras está apresentada no ANEXO C3 – A3.1.

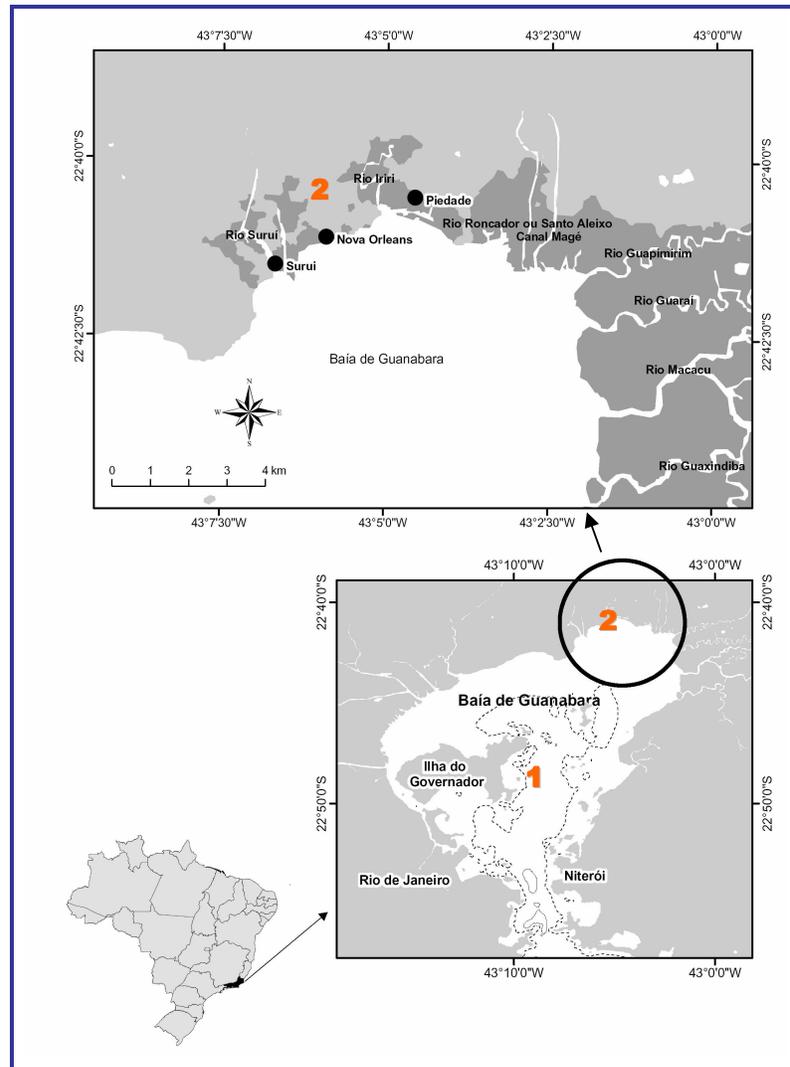


Figura 3.2. Área de Estudo: Baía de Guanabara (1) Região interna da Baía de Guanabara; e (2) Manguezais da porção norte: Suruí, Nova Orleans e Piedade.

3.2.2. METODOLOGIAS DE ANÁLISE

3.2.2.1. MÉTODO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA COM DICROMATO/ÁCIDO SULFÚRICO

O BC é aqui operacionalmente definido como o teor de carbono reduzido restante na amostra de sedimento após um pré-tratamento para retirada de carbonatos, silicatos e do material não-BC por oxidação química.

A metodologia utilizada foi desenvolvida por Wolbach & Anders, 1989 *apud* Masiello *et al.*, 2002 para determinar BC em sedimentos do Holoceno do Pacífico.

A metodologia separa o BC refratário do carbono orgânico lábil e querogênio pela oxidação lenta do carbono orgânico com uma solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (0,25 M) – H_2SO_4 (2 M) a 25 °C. A duração da reação deve ser controlada até que todo o material não-BC seja oxidado.

Cerca de 100 mg de sedimento liofilizado e macerado (< 63 μm) foram pesados (balança analítica com precisão de 0,01 mg) em tubos de centrífuga de Teflon de 30 mL e tratados com HCl (6 M) para remoção dos carbonatos e solução de HF (10 %) – HCl (3 M) para remoção dos silicatos. Em uma mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-140), o material foi agitado por 24 h a 80 rpm, lavado 3 vezes com água Milli-Q e centrifugado a 5000 rpm por 10 min. As amostras foram secas em estufa a 60 °C até massa constante e transferidas quantitativamente para frascos de vidro de 12 mL, onde foi adicionado 10 mL de solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (0,25 M) – H_2SO_4 (2 M) a 25° C.

A duração da reação foi de 400 h, determinada através de um experimento de perda de massa (ao longo de 800 h). Após a reação, as amostras foram lavadas 4 vezes com água Milli-Q, centrifugadas a 5000 rpm por 10 min e secas em estufa a 60 °C até massa constante.

Após a oxidação química do material não-BC da matéria orgânica total do sedimento, o material $\text{BC}_{\text{químico}}$ restante pôde ser determinado. Os teores de carbono foram determinados em um analisador elementar Carlo Erba EA1110, usando cerca de 1 mg do sedimento oxidado na etapa anterior, pesado em cápsulas de estanho (balança analítica com precisão de 0,001 mg).

3.2.2.2. MÉTODO DE OXIDAÇÃO TÉRMICA (CTO-375)

O BC é aqui operacionalmente definido como o teor de carbono reduzido restante na amostra de sedimento após um pré-tratamento para retirada de carbonatos e do material não-BC através de um tratamento térmico.

Esta metodologia foi desenvolvida por Gustafsson *et al.* (1997) e é a mais difundida para determinação de BC (Jonker & Koelmans, 2002; Oen *et al.*, 2006); entre outras).

Cerca de 10 mg de sedimento liofilizado e macerado ($< 63 \mu\text{m}$) foram pesados (balança analítica com precisão de 0,01 mg) diretamente em cápsulas de prata, tratados com HCl (6 M) para remoção dos carbonatos e levados à secura em uma placa aquecedora com temperatura igual a 100 °C. Após esfriadas até 25 °C, as cápsulas foram acondicionadas em 'barcas' de porcelana (Figura 3.3) e levadas à mufla a 375 °C ($\pm 5 \text{ °C}$) (marca JUNG) sob permanente fluxo de ar por 24 h, seguindo a seguinte rampa de temperatura:

- Taxa de subida: 10 °C min^{-1} até 300 °C e 1 °C min^{-1} até 375 °C
- Taxa de descida: 1 °C min^{-1} até 300 °C e 10 °C min^{-1} até temperatura ambiente.

Após a oxidação térmica do material não-BC da matéria orgânica total do sedimento, o material BC_{térmico} restante pôde ser determinado. Os teores de carbono foram determinados em um analisador elementar Carlo Erba EA1110, usando o sedimento da etapa anterior (cerca de 5 mg).



Figura 3.3. Cápsulas de prata acondicionadas em 'barcas' de porcelana para oxidação térmica a 375 °C.

3.2.2.3. DETERMINAÇÕES DE CARBONO E NITROGÊNIO

Os teores de carbono e nitrogênio foram determinados em um analisador elementar Carlo Erba EA1110, usando cerca de 5 mg de sedimento, após a eliminação do carbono inorgânico com HCl 1 M, seguindo

a metodologia de (Hedges & Stern, 1984). Uma descrição da análise elementar está apresentada no ANEXO C3 – A3.2.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA

O tempo reacional da metodologia de oxidação química (dicromato/ácido sulfúrico; seção 3.2.1) é variável para sedimentos com distintas características geoquímicas (Masiello *et al.*, 2002; Accardi-Dey, 2003). Assim, para determinar o tempo reacional apropriado para remover o material orgânico não lábil dos sedimentos utilizados neste estudo, uma seção sedimentar intermediária (23-28 cm) do manguezal de Piedade foi escolhida como amostra de teste.

O gráfico da Figura 3.4. apresenta os resultados dos teores de C e N residual em diferentes tempos de duração (72 h, 144 h, 400 h, 528 h e 800 h). Estes resultados sugerem que houve estabilização da reação a partir de 400 h (Figura 3.4) e este tempo de oxidação foi estabelecido para determinar BC nas demais amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais da baía de Guanabara.

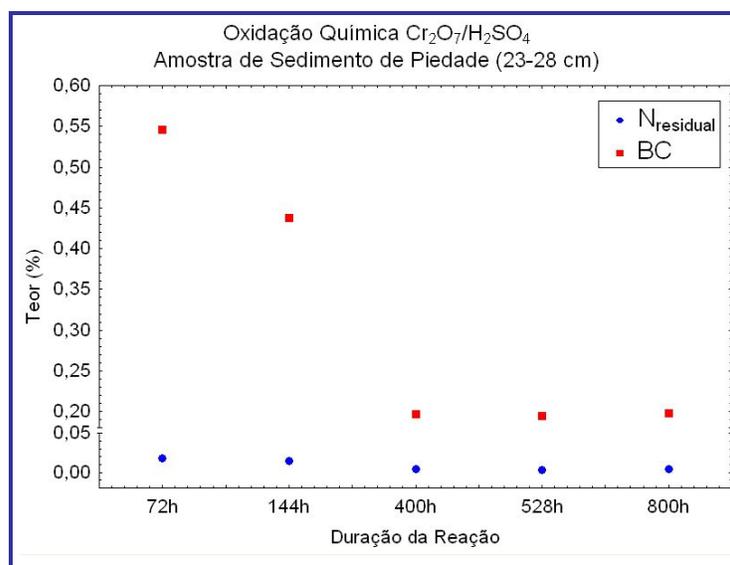


Figura 3.4. Fração de C e N oxidado (em %p.s. .) da amostra P1-6 (23-28 cm) do testemunho sedimentar do manguezal de Piedade *versus* duração da reação de oxidação química.

Cabe ressaltar que são encontrados muitos protocolos para determinação de BC por oxidação química e para isolamento da fração BC na literatura.

Masiello *et al.* (2002) realizaram um estudo de otimização do método de oxidação química com concentrações de carbono orgânico total e temperatura variáveis, e encontraram estabilização da perda de carbono aos 675 h em sedimentos costeiros. Em sua pesquisa os autores recomendaram que os dados cinéticos da reação são mais precisos quando reportados em termos de perda de carbono ao invés de perda de massa.

Lima *et al.* (2003) em sua pesquisa sobre as aportes de combustão em testemunhos do estuário do Rio Pettaquamscutt (EUA), determinaram a fração BC por oxidação química com dicromato/ácido sulfúrico verificando a estabilização dos teores de carbono em 650 h.

Outros estudos apresentam tempos mais curtos de reação. (Lim & Cachier, 1996) utilizaram um tempo reacional de 48 h após um banho de ultra-som de 15 min a 55 °C; e (Song *et al.*, 2002) quantificaram BC por oxidação com dicromato/ácido sulfúrico por 60 h a 55 °C em sedimentos marinhos.

A falta de um protocolo definido para a metodologia de oxidação química torna difícil a comparação de resultados, exibindo concentrações muito variáveis de BC para uma mesma amostra, como podemos observar nos resultados encontrados no programa de intercalibração (ANEXO C3 – A3.3). Além disso, as diversas etapas da metodologia de oxidação química podem resultar em perdas de amostra durante a sua manipulação, apesar do cuidado realizado em todas as etapas.

A amostra de teste escolhida foi a camada sedimentar 23-28 cm da estação 1 de Piedade, que foi escolhida por estar em uma profundidade mediana do testemunho sedimentar. Após a otimização do tempo de oxidação na amostra de teste (P1-6, 23-28 cm), propomos que a completa oxidação do carbono orgânico lábil presente nas amostras de sedimento dos

testemunhos dos manguezais ocorreu em 400 h, impedindo a superestimação dos teores de BC.

3.3.2. AVALIAÇÃO SOBRE A GERAÇÃO DE CINZAS DO MÉTODO DE OXIDAÇÃO TÉRMICA – CTO-375

A presença de nitrogênio nos resíduos de combustão após a determinação de BC pelo método térmico (seção 3.2.2) indica a presença de macromoléculas contendo nitrogênio (como proteínas) após a oxidação (Gélinas *et al.*, 2001; Accardi-Dey, 2003; Lima, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005; Lohmann *et al.*, 2005).

Para avaliar os possíveis erros de medida de BC causados pela formação de cinzas durante a combustão foram utilizadas as amostras de sedimento da região da Baía de Guanabara (n = 25, ANEXO C4 – A4.1) e os testemunhos sedimentares dos manguezais (n = 62, ANEXO C3 – A3.4).

Os valores encontrados N_{residual} foram de $0,023 \pm 0,008$ %p.s. (n = 62) para os sedimentos dos manguezais e de $0,037 \pm 0,019$ %p.s. (n = 25) para os sedimentos da Baía de Guanabara.

Ao relacionar os dados $BC_{\text{térmico}}$ com N_{residual} (Figura 3.5), foi encontrada uma tendência similar à encontrada por Accardi-Dey (2003) em sedimentos do estuário de Boston após a adição de misturas de materiais ricos em nitrogênio (albumina bovina, material fitoplanctônico), o que sugere uma possível geração de cinzas durante a combustão.

Porém, os teores de nitrogênio residual dos sedimentos da baía e dos manguezais foram inferiores aos encontrados por Accardi-Dey (2003) ($0,09 \pm 0,01$ %p.s. , n = 10), em que a autora sugere a geração de cinzas de macromoléculas ricas em nitrogênio, que pode levar à superestimação das concentrações de BC.

Todas as amostras utilizadas aqui foram homogeneizadas e maceradas a $< 63 \mu\text{m}$ para facilitar a acessibilidade ao oxigênio, uma vez que Accardi-Dey (2003) mostra que a disponibilidade de oxigênio e seu acesso à superfície de contato dos sedimentos são variáveis-chave para minimizar a geração de cinzas durante a combustão, reduzindo o teor de N_{residual} por um fator de 3 após a maceração em partículas. Por fim, a autora

reporta a aplicabilidade e repetibilidade do método térmico a sedimentos marinhos.

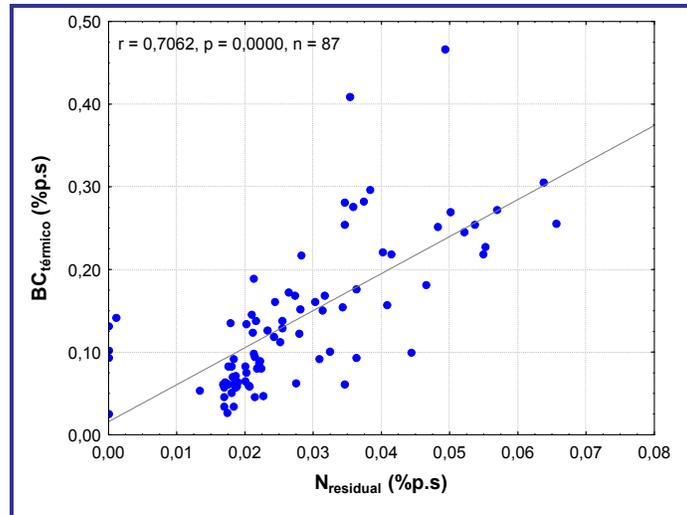


Figura 3.5. Relação entre a quantidade de BC e N_{residual} isolada nos sedimentos dos manguezais e da região da baía de Guanabara pelo método de oxidação térmica (CTO-375).

3.3.3. VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DAS METODOLOGIAS APLICADAS

A validação da metodologia aplicada para determinação de carbono negro foi realizada pela análise da qualidade das medições químicas através de comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade dos dados analíticos. A validação aplicada neste estudo é conhecida como validação em laboratório (*in house validation*), consistindo na verificação da boa aplicação do método, adotado por outras fontes, através da análise de parâmetros analíticos como (i) *linearidade*, (ii) *limites de detecção e quantificação*, (iii) *precisão* e (iv) *exatidão* (Ribani *et al.*, 2004).

A *linearidade* das determinações instrumentais foi verificada através da capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância, através da equação de curva analítica $y = ax + b$, onde a e b correspondem aos coeficientes de regressão. A partir da curva, o coeficiente de correlação r (permite uma estimativa da qualidade da curva obtida) foi determinado. Os coeficientes de correlação de ajuste linear

encontrados para C e N na curva analítica do padrão de acetanilida (C = 71,09 %p.s. , N = 10,36 %p.s. ; AR-1053 ALPHA) foi de $r = 0,9999$, o que evidencia um ótimo ajuste dos dados para o modelo escolhido.

O *limite de detecção (LD)*, que representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, foi calculado através da relação sinal-ruído, com adição de concentrações baixas de um padrão de modo a distinguir entre ruído e sinal pela visualização da menor concentração detectável. Neste estudo, utilizou-se o *limite de quantificação (LQ)* ao invés do LD, por representar a menor concentração do analito que pode ser medida, sendo calculado pela equação $LQ = 3 LD$. Assim, encontramos LQ de 0,03 %p.s. para C e 0,01 %p.s. para N.

A *precisão da análise* representa a dispersão dos resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra sob condições definidas, e esta precisão pode ser considerada em níveis de repetitividade. A repetitividade representa a concordância entre resultados de medições sucessivas por e um mesmo método, realizadas sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local, em um curto intervalo de tempo (INMETRO, 2003).

Para investigar a precisão do método térmico (CTO-375), a repetitividade das diferentes bateladas de análise (julho/2006, setembro/2006 e novembro/2006) foi verificada pela análise de BC no material de referência NIST – SRM 1941b (Sedimento Marinho). Os dados estão apresentados na Tabela 3.1.

A similaridade entre as determinações das 3 bateladas de análise foi comprovada através do teste estatístico F, calculado pela análise de variância (ANOVA) fator único (Miller & Miller, 1993), conforme mostram os resultados da Tabela 3.2 (índice de repetitividade $r = 2,77 \sqrt{\text{Variância}_{\text{entre grupos}}}$ de 0,11 %, com 95 % de significância).

Tabela 3.1. Teores de BC (%p.s.) medidos pelo método térmico no material de referência NIST – SRM 1941b.

1a batelada (jul)	2a batelada (set)	3ª batelada (nov)
0,408	0,486	0,451
0,400	0,460	0,479
0,410	0,445	0,470
0,460	0,422	0,448
-	-	0,442
-	-	0,421

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 %.

Fonte da variação	Graus de liberdade	Variâncias	F	F crítico
Entre grupos	2	0,001539	2,5873	3,98231
Dentro dos grupos	11	0,000595		
Total	13			

A *precisão instrumental* do autoanalisador de carbono foi obtida após determinações repetitivas ($n = 10$) do material de referência NRCC – PACS-2 (*Harbour Sediment*) e é expressa pelo desvio padrão absoluto (DP) e desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV (%)) = $DP/Média \times 100$). O resultado obtido (Média \pm DP) para carbono total (CT) foi de 3,12 % \pm 0,23 %p.s. e para nitrogênio total (NT) 0,28 % \pm 0,01 %p.s. . A partir destes valores, calculou-se os coeficientes de variação para os dois compostos, que foi de 3,9 % para CT e 7,4 % para NT, valores aceitáveis de precisão instrumental para amostras complexas (Ribani *et al.*, 2004).

A *exatidão* representa o grau de concordância entre resultados de um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2003).

A verificação da exatidão foi realizada primeiramente pela comparação da média e desvio padrão obtidos na determinação do teor TOC do material de referência NIST - SRM 1944 (sedimento de Canal NY/NJ) com os valores certificados de 4,4 % \pm 0,3 %p.s. . O teor de TOC encontrado foi de 4,1 % \pm

0,1 %p.s. , $n = 4$, que é estatisticamente igual à concentração certificada (teste- t , Miller *et al.*, 1993).

Adicionalmente, a exatidão das 2 metodologias de determinação de BC (método químico e térmico) foi investigada através do teste- t (Miller *et al.*, 1993) aplicado às médias dos valores obtidos do material de referência NIST – SRM 1941b e aos valores do programa de intercalibração internacional (resultados disponíveis em (www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html, 2005), ANEXO C3 – A3.3).

A Tabela 3.3 mostra que os resultados encontrados para os 2 métodos são equivalentes aqueles obtidos pelo programa de intercalibração, corroborando a exatidão das determinações de BC.

Tabela 3.3. Resultados do teste- t 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 %.

	Variável	Média	DP	n	Graus de liberdade	T	t crítico
Método Químico	<i>intercalibração</i>	1,19	0,666	4	3	-1,4315	2,3534
	<i>este estudo</i>	1,66	0,082	4			
Método Térmico	<i>intercalibração</i>	0,53	0,136	5	4	1,4816	2,1318
	<i>este estudo</i>	0,44	0,027	14			

3.3.4. DIFERENÇAS ENTRE AS METODOLOGIAS DE OXIDAÇÃO TÉRMICA E OXIDAÇÃO QUÍMICA

A avaliação comparativa entre os resultados dos teores da fração BC isolados pelos métodos químico e térmico foi realizada nas amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí (dados individuais estão no ANEXO C3 – A3.4 para o método térmico e A3.5 para o químico).

A estatística descritiva aplicada ao conjunto total de dados obtidos pelas 2 metodologias de determinação de carbono negro ($BC_{\text{Térmico}}$ e $BC_{\text{Químico}}$) estão apresentadas na Tabela 3.4.

De forma geral, se nota que os teores de carbono negro encontrados pela metodologia de oxidação química ($0,20 \pm 0,14$ %p.s. ; $n = 62$) são mais

elevados do que os encontrados pela oxidação térmica ($0,11 \pm 0,08$ %p.s. ; $n = 63$); em que o teor mediano de $BC_{Químico}$ foi de 0,17 %p.s. enquanto $BC_{Térmico}$ foi de 0,09 %p.s. .

Além da tendência a maiores valores, o método químico apresenta uma maior variância para as amostras de todos os manguezais, com exceção de Piedade (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Estatística descritiva dos teores de carbono negro, em %p.s. , determinados pelos métodos térmico ($BC_{Térmico}$) e químico ($BC_{Químico}$).

		N	X	DP	Md	25%	75%	Min	Max
P1	$BC_{Térmico}$	12	0,21	0,14	0,18	0,10	0,29	0,06	0,47
N1		12	0,12	0,04	0,12	0,09	0,17	0,06	0,17
N2		13	0,11	0,04	0,13	0,08	0,14	0,05	0,15
S1		13	0,08	0,03	0,07	0,06	0,08	0,03	0,14
S2		13	0,06	0,01	0,06	0,05	0,06	0,04	0,09
Todos		63	0,11	0,08	0,09	0,06	0,14	0,03	0,47
P1	$BC_{Químico}$	12	0,27	0,12	0,23	0,17	0,35	0,09	0,51
N1		12	0,25	0,12	0,24	0,18	0,31	0,06	0,52
N2		12	0,28	0,17	0,28	0,11	0,39	0,08	0,57
S1		13	0,15	0,12	0,14	0,09	0,17	0,03	0,42
S2		13	0,08	0,04	0,09	0,06	0,11	0,03	0,15
Todos		62	0,20	0,14	0,17	0,10	0,31	0,03	0,57

X = média; DP = desvio padrão; Md = mediana; 25% = quartil inferior (25%); 75% = quartil superior (75%); Min = mínimo; Max = máximo. P1 = Piedade – Estação 1; N1 = Nova Orleans – Estação 1; N2 = Nova Orleans – Estação 2; S1 = Suruí – Estação 1; S2 = Suruí – Estação 2.

Esta informação pode ser confirmada através da análise do gráfico de caixa, na forma de medianas, percentis e valores máximos e mínimos das 2 metodologias (Figura 3.6).

A dissimilaridade entre os resultados de $BC_{Térmico}$ e $BC_{Químico}$ para os testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí foi confirmada através da correlação de Pearson, que não se apresentou significativa ao nível de significância $p < 0,05$.

Esta diferença entre as concentrações obtidas pelas metodologias pode ser função das diferentes frações do contínuo de carbono negro que cada uma pode isolar. Segundo Masiello (2004), que realizou uma extensa revisão sobre as metodologias de quantificação de BC e sugere que o

método térmico isola uma fração mais restrita do contínuo (*soot-BC*) do que o químico.

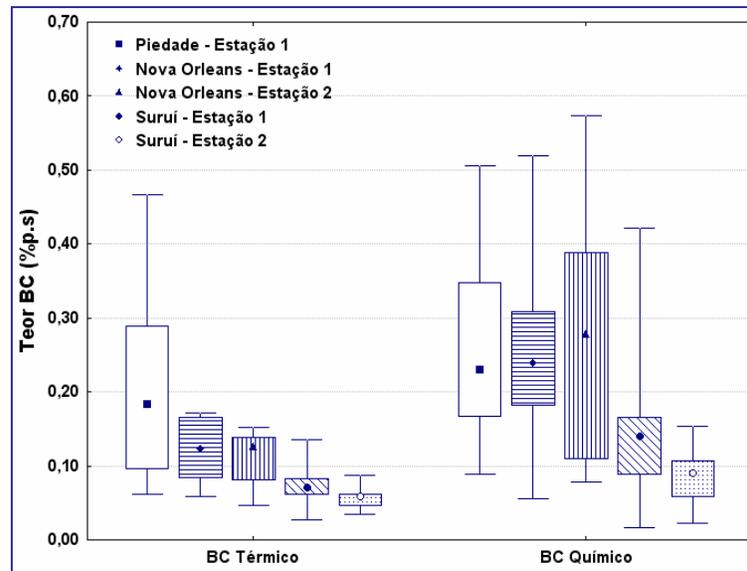
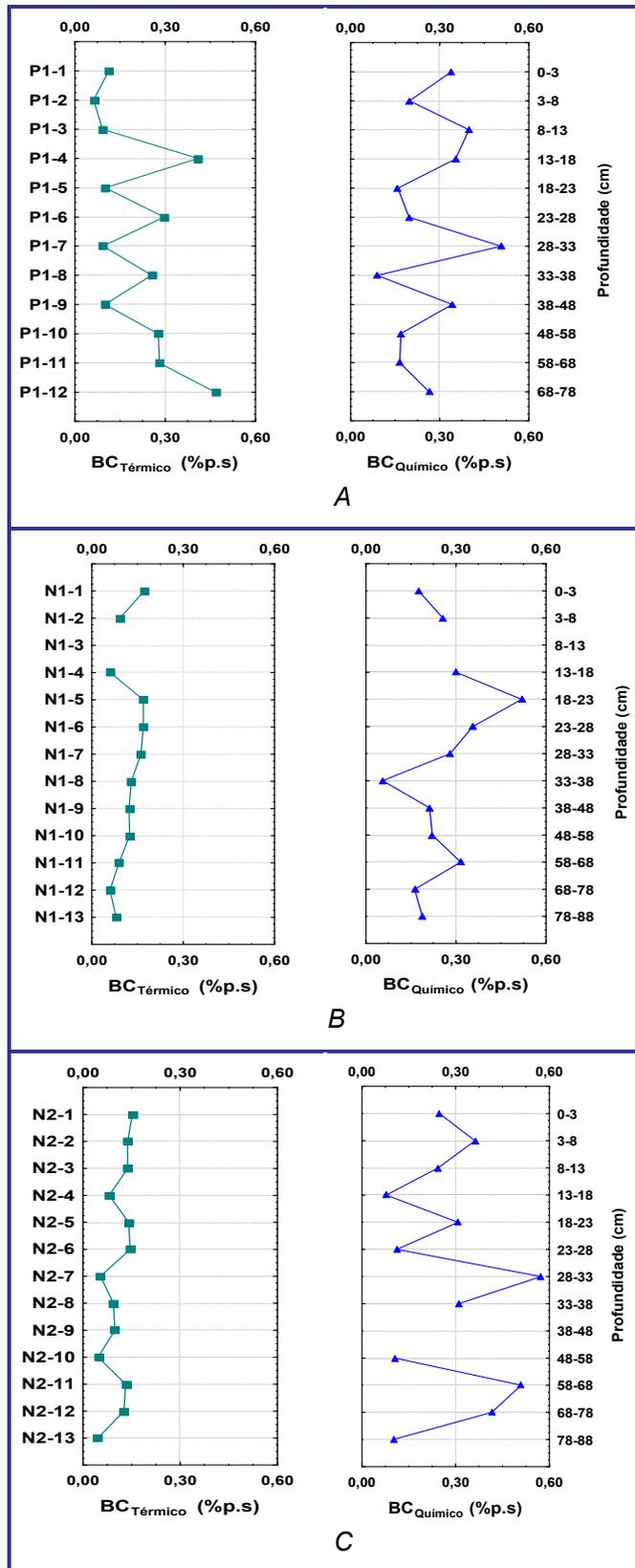


Figura 3.6. Gráfico do tipo caixa representando a mediana (símbolo), percentis (caixa), faixa de variação (linhas) dos teores de $BC_{Térmico}$ e $BC_{Químico}$ das amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais.

A Figura 3.7 apresenta a distribuição dos valores de $BC_{Térmico}$ e $BC_{Químico}$ ao longo dos perfis sedimentares dos 3 manguezais avaliados.

Observando a distribuição de BC em profundidade, pode-se verificar a marcada diferença entre os perfis sedimentares obtidos pelas 2 metodologias de quantificação.

Lima (2004) realizou a determinação de distribuição de carbono negro (métodos térmico, químico e químico-térmico) em um testemunho sedimentar (datado entre 1789 a 1999) coletado no estuário do Rio Pettaquamscutt (EUA) e também encontrou resultados notadamente diferentes para as metodologias utilizadas, sugerindo o isolamento de faixas variadas do contínuo de BC.



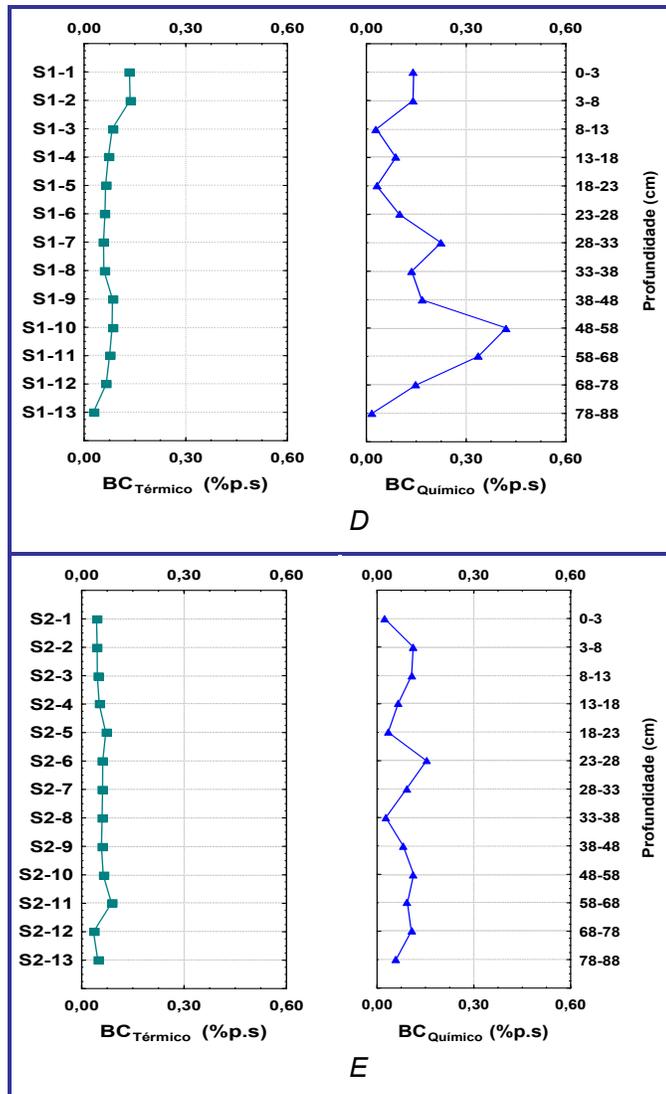


Figura 3.7. Teores de carbono negro (BC) nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1 – A); Nova Orleans, Estações 1 e 2 (N1 – B e N2 – C, respectivamente); e Suruí, Estações 1 e 2 (S1 – D e S2 – E, respectivamente) determinados pelos métodos de oxidação térmica (BC_{Térmico}) e química (BC_{Químico}).

Determinações de ^{14}C em BC isolados pelos métodos térmico e químico em materiais de referência SRM NIST 1941a, SRM NIST 1944 e SRM NIST 1649a (poeira urbana) foram realizadas por (Reddy *et al.*, 2002), em que os autores revelam que o método térmico oferece razões BC:carbono orgânico total (TOC) menos elevadas, sugerindo que este método pode quantificar uma fração mais resistente da matéria orgânica que o químico.

No manguezal de Piedade (Figura 3.7 – A), concentrações de $BC_{T\acute{e}rmico}$ e de $BC_{Qu\acute{í}mico}$ apresentaram-se na mesma faixa. Nota-se valores mais altos em camadas intermediárias e profundas nos 2 perfis sedimentares, porém, não se observa similaridade entre os perfis.

Para a estação próxima à franja do manguezal de Nova Orleans (Figura 3.7 – B), verifica-se uma tendência decrescente dos teores de $BC_{T\acute{e}rmico}$ e $BC_{Qu\acute{í}mico}$ a partir da camada N1-5 (cerca de 18 cm) para o fundo. Apesar disso, os perfis não são coincidentes.

É nítida a ausência de uma tendência definida nos perfis de $BC_{T\acute{e}rmico}$ e $BC_{Qu\acute{í}mico}$ da estação mais interna do bosque de mangue de Nova Orleans (Figura 3.7 – C), há uma marcada diferença nos resultados dos 2 métodos.

As maiores diferenças encontradas entre $BC_{T\acute{e}rmico}$ e $BC_{Qu\acute{í}mico}$ na estação 1 do manguezal de Suruí (Figura 3.7 – D) ocorrem nas camadas a partir de 28 cm, nas quais o método químico apresentou valores mais elevados que o térmico.

Os teores de $BC_{T\acute{e}rmico}$ e $BC_{Qu\acute{í}mico}$ na estação interna do manguezal de Suruí (Figura 3.7 – E) foram baixos e menos variáveis que nas outras estações dos manguezais, porém, também constata-se diferença entre os 2 perfis.

A maior variabilidade dos resultados é a diferença mais marcante do método químico em relação ao térmico em todas as estações dos manguezais (Figura 3.7).

Cornelissen *et al.* (2005) realizaram uma revisão de metodologias de BC e confirmam esta desvantagem do método químico sobre o térmico. Os autores apontam para a atenção no manuseio das amostras em soluções líquidas, que pode levar a perdas de partículas menores de BC que tendem a permanecer na superfície dos frascos de teste e se acumular na interface água-ar, levando a subestimação dos valores de BC.

No método térmico, as desvantagens se referem à mudança de estrutura dos poros durante a combustão a 375 °C, a insuficiente transferência de oxigênio e a geração de cinzas de macromoléculas ricas em nitrogênio que pode levar à superestimação das determinações de BC (Cornelissen *et al.*, 2005); (Lima, 2004); (Masiello, 2004); (Accardi-Dey, 2003).

Contudo, (Cornelissen *et al.*, 2005) constatam que este último método é o mais freqüentemente utilizado e apesar das limitações, proporciona resultados de BC para sedimentos consistentes com suas características geoquímicas. Um exemplo disso é que os teores de BC_{Térmico} apresentam correlações mais fortes com as distribuições de compostos pirogênicos como HPAs e dibenzodioxinas policloradas (PCDD) do que os teores de carbono orgânico total (TOC).

Além disso, em um extenso estudo que avaliou todas as desvantagens do método térmico, (Accardi-Dey, 2003) confirmou a validação desta metodologia para amostras de sedimento com baixos teores de nitrogênio (TN < 0,08 %p.s.), como é o caso do material determinado aqui.

3.4. CONCLUSÕES

A heterogeneidade do BC e a capacidade variável de remoção da fração não-BC de diferentes metodologias fazem com que os resultados dos teores BC possam variar drasticamente (Huang *et al.*, 2003). Esta variação foi observada neste estudo, em que foram encontradas grandes diferenças entre os resultados obtidos de BC pelo método químico e térmico.

A precisão das determinações de BC nos sedimentos desta pesquisa foi garantida pela validação estatística dos 2 métodos utilizados.

Como avaliado por Masiello (2004) e Cornelissen *et al.* (2005), e confirmado pelos resultados encontrados no estudo de intercalibração realizado em 2005 (www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html, 2005); ANEXO C3 – A3.3) e pelos dados deste estudo, pode-se apontar que a faixa carbonácea isolada pelas 2 metodologias aplicadas (química e térmica) é distinta.

Apesar das críticas comuns (superestimação da quantidade de BC pela ineficiência da remoção do carbono orgânico natural e geração de cinzas – ‘*charring*’ da matéria orgânica), o método térmico requer menos manuseio da amostra quando comparado ao químico.

A maior rapidez e simplicidade analítica fazem com que o método térmico seja o mais encontrado na literatura e aplicado amplamente em estudos ambientais de determinação de BC.

Assim, após rever vantagens e desvantagens das 2 metodologias, o método de oxidação térmica a 375 °C foi selecionado como a melhor metodologia para oxidar o carbono orgânico lábil e determinar o material BC nas amostras sedimentares deste estudo.

3.5. 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.

Amador, E. S.; **Baía de Guanabara: um balanço histórico.** In: *ABREU, M. A. (Org.). Natureza e sociedade no Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Biblioteca Carioca.* 201-258p, 1992.

Amador, E. S.; **Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza.** *Reproarte Gráfica e Editora Ltda.* Rio de Janeiro, 539p, 1997.

Bucheli, T. D.; Blum, F.; Desaulles, A. & Gustafsson, O.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland.** *Chemosphere*, 56: 1061-1076, 2004.

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, 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.

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.

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.

FEEMA; **Qualidade de água da Baía de Guanabara - 1991 a 1997.** *Secretaria de Estado de Meio Ambiente, undação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente.* Rio de Janeiro, 1998.

Gélinas, Y.; Prentice, K. M.; Baldock, J. A. & Hedges, J. I.; **An Improved Thermal Oxidation Method for the Quantification of Soot/Graphitic Black Carbon in Sediments and Soils.** *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3519-3525, 2001.

Gustafsson, M. & Gschwend, P. M.; **The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 465-472, 1998.

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. & Stern, J. H.; **Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids.** *Limnology and Oceanography*, 29(3): 657-663, 1984.

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.

INMETRO; **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos.** *Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.* 2003.

JICA; **The study on recuperation of the Guanabara Bay ecosystem.** *Japanese International Cooperation Agency - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente.* Tokyo - Rio de Janeiro, 1994.

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.

Kjerfve, B.; Ribeiro, C. H. A.; Dias, G. T. M.; Filippo, A. M. & Quaresma, V. S.; **Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil.** *Continental Shelf Research*, 17: 1609-1643, 1997.

Lim, B. & Cachier, H.; **Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays.** *Chemical Geology*, 131: 143-154, 1996.

Lima, A. L.; Eglinton, T. I. & Reddy, C. M.; **High-Resolution Record of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition during the 20th Century.** *Environ. Sci. Technol.*, 37: 53-61, 2003.

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.

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.

Miller, J. C. & Miller, J. N.; **Statistics for analytical chemistry.** *Ellis Horwood PTR Prentice Hall*. NY/London/Toronto/Sydney/Tokyo/Singapore, 223p., 1993.

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.

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.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. & Melo, L. F. C.; **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos - Revisão.** *Quim. Nova*, 27(5): 771-780, 2004.

Schaeffer-Novelli, Y.; **Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar.** *Caribbean Ecological Research*. São Paulo, 64p, 1995.

Soares, M. L. G.; Silva Jr., C. M. G.; Cavalcanti, V. F.; Almeida, P. M. M.; Monteiro, A. S.; Chaves, F. O.; Duque Estrada, G. C. & Barbosa, B.; **Regeneração de floresta de mangue atingida por óleo na baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil): Resultados de 5 anos de monitoramento.** *Geochimica Brasiliensis*, 20(1): 54-77, 2006.

Song, J.; Peng, P. & Huang, W.; **Black Carbon and Kerogen in Soils and Sediments. 1. Quantification and Characterization.** *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3960-3967, 2002.

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).