

4. CARBONO NEGRO (BC) EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUANABARA

4.1. INTRODUÇÃO

A liberação acidental ou intencional de compostos químicos antropogênicos em ambientes marinhos e costeiros pode causar vários problemas ambientais e de saúde, devido ao fracionamento destes nos vários compartimentos (água, sedimento e biota) (Accardi-Dey, 2003).

Os estuários são ambientes dinâmicos, resultantes do balanço entre o aporte fluvial e a ação da maré, com fortes gradientes de salinidade, de força iônica da água, de concentração de muitos elementos e do material em suspensão. Estes gradientes são associados às entradas de material continental, antropogênico e autóctone, fazendo com que a caracterização química dos destes ambientes costeiros seja dificultada (Kennish, 1991).

Os fluxos de materiais na zona costeira têm sofrido alterações profundas devido à ação antropogênica, com perturbações nas entradas de carbono e nitrogênio com a queima de combustíveis fósseis, mudanças no uso do solo, descarga de esgotos domésticos e industriais, entre outras (Ver *et al.*, 1999).

Os fatores controladores da matéria orgânica nos ambientes costeiros ainda necessitam de esclarecimentos no que diz respeito à origem dos componentes, as fontes e destinos, e aos processos de exportação dos continentes para o oceano (Ver *et al.*, 1999).

Na matéria orgânica sedimentar há uma variedade de indicadores que podem ser usados para definir a origem dos compostos. As distinções entre materiais orgânicos de origens terrestre e marinha podem ser realizadas através da sua composição elementar (C:N:P), em que diferenças significativas nas razões C:N podem ser encontradas segundo a proporção relativa das principais classes químicas que os compõem (Engel & Macko, 1993; Meyers & Ishiwatari, 1993).

Os ambientes estuarinos estão expostos à entrada de partículas de carbono negro (BC) devido às atividades antropogênicas de queima de biomassa e de combustíveis fósseis que são liberados para a atmosfera (Lima, 2004). Estas partículas de carbono pirogênico estão entre os contaminantes gerados no processo de combustão e representa um produto refratário e quimicamente complexo (Gustafsson *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2002).

Uma multiplicidade de mecanismos pode introduzir o material BC na região costeira e oceânica adjacente. Preferencialmente, as partículas BC são depositadas próximas à fonte produtora, porém, vias de transporte mais longas podem ocorrer pelo fluxo de rios e pela circulação atmosférica (principalmente partículas menores). Este material pode então penetrar na atmosfera, alcançar rios via deposição atmosférica ou escoamento e erosão dos solos, podendo ser um dos principais componentes de exportação de carbono dos rios para o oceano (Mannino & Harvey, 2004).

Dados existentes das cargas globais das concentrações de BC revelam sua importância em solos e sedimentos. Com isso, essas partículas BC são ubíquas no ambiente aquático, se acumulam nos sedimentos e podem fornecer de 1 a 20 % do carbono orgânico total (TOC) de ambientes costeiros (Cornelissen & Gustafsson, 2005).

A Baía de Guanabara é um sistema estuarino complexo que apesar de se tratar de um dos ambientes mais estudados no Brasil (Consórcio de Universidades, 2000; Loureiro *et al.*, 2001), ainda não foram realizados estudos detalhados sobre o material orgânico refratário e sua importância no TOC.

Para aumentar o conhecimento sobre o BC no compartimento sedimentar da Baía de Guanabara, este trabalho apresenta (i) os primeiros dados sobre a distribuição de BC em sedimentos superficiais da região da baía e (ii) a importância relativa do BC no TOC deste ambiente estuarino.

4.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.2.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a região infralitoral da Baía de Guanabara e está apresentada no Capítulo 3, Seção 3.2.1.1.

4.2.2. METODOLOGIAS DE ANÁLISE

Em laboratório, os sedimentos foram congelados, liofilizados e posteriormente macerados ($\leq 63 \mu\text{m}$).

4.2.2.1. DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO

O teor de carbono negro (BC) em amostras de sedimentos superficiais da Baía de Guanabara foi determinado pelo método de oxidação térmica. A metodologia está apresentada detalhadamente no Capítulo 3 (seção 3.2.3.2).

4.2.2.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO

A metodologia aplicada para determinar os teores de carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN) em amostras de sedimentos superficiais da Baía de Guanabara está apresentada detalhadamente no Capítulo 3 (seção 3.2.3.3).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos teores de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio total (TN), razões moleculares TOC/TN, carbono negro (BC), nitrogênio residual (N_{res}), carbono lábil (não-BC ou $\text{OC} = \text{TOC} - \text{BC}$) e importância relativa BC:TOC nas amostras de sedimentos superficiais da região interna da Baía de Guanabara ($n = 25$) estão apresentadas no ANEXO C4 – A4.1.

A estatística descritiva para as estações de coleta está descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Estatística descritiva dos teores de Nitrogênio Total (TN), Carbono Orgânico Total (TOC), Carbono Negro (BC), Carbono Orgânico (OC) em sedimentos superficiais da Baía da Guanabara.

	N	Média	DP	Mediana	25 %	75 %	Min	Max
TOC (%p.s.)	25	4,08	2,15	4,68	2,36	5,17	0,82	10,60
TN (%p.s.)	25	0,46	0,24	0,44	0,27	0,65	0,07	1,04
TOC/TN (%p.s.)	25	10,62	2,07	9,88	9,36	11,93	7,11	15,57
BC (%p.s.)	25	0,19	0,07	0,22	0,15	0,25	0,03	0,31
N_{res} (%p.s.)	25	0,04	0,02	0,04	0,03	0,05	0,00	0,07
OC (%p.s.)	25	3,89	2,11	4,38	2,24	4,91	0,78	10,35
BC:TOC (%)	25	5,35	2,45	4,93	3,90	6,51	2,32	12,75

DP = desvio padrão absoluto; 25% = quartil inferior (25%); 75% = quartil superior (75%); Min = mínimo; Max = máximo. Min = mínimo, Max = máximo.

4.3.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC) E NITROGÊNIO TOTAL (TN)

As concentrações de TN (0,46 %p.s. \pm 0,24 %p.s.) e TOC (4,08 %p.s. \pm 2,15 %p.s.) variaram bastante entre os pontos (ANEXO C4 – A4.1; Figura 4.2). Esta alta variabilidade está representada nos altos valores de desvios-padrão absoluto e grande faixa de variação de concentração (Tabela 4.1).

Os desvios encontrados nas concentrações de TOC e TN eram esperados uma vez que a Baía de Guanabara é um ambiente estuarino com características oceanográficas complexas, sujeita a uma multiplicidade de fontes devido à intensa atividade antropogênica (indústrias, automóveis, navios) e à grande densidade populacional de 7,8 milhões de habitantes (Kjerfve *et al.*, 1997).

Os sedimentos da Baía de Guanabara apresentam teores altos de carbono orgânico (Wagener, 1995). Neste trabalho, os maiores teores de TOC na baía (Figura 4.2 – A) estão localizados principalmente nas estações da região noroeste (BG33 – Rio São João de Meriti), em estações centrais próximas à Ilha D'água (BG18, BG25 e BG27) e no porto do Rio de Janeiro (BG05).

Estes altos valores estão relacionados às fontes poluidoras localizadas nestas regiões. A costa oeste da Baía de Guanabara (Rio São João de Meriti, Rio Irajá, Canal do Cunha, Canal do Mangue, São Cristóvão e Botafogo) representa mais de 48 % (239 t dia⁻¹) do total de DBO introduzido neste ambiente (JICA, 1994; Cruz *et al.*, 1998).

As entradas significativas de TOC na região noroeste da baía foram verificadas por estudos anteriores (Carreira, 2000; Carreira *et al.*, 2004). Neste estudo, os autores encontraram concentrações bastante elevadas de coprostanol na camada sedimentar superficial (> 40 µg g⁻¹) e fluxo de carbono de 458 gC m⁻² ano⁻¹, confirmando o aporte de esgotos domésticos.

Em contrapartida, a porção norte da baía apresenta teores de TOC menos elevados que a noroeste, justificado pelo menor número de fontes poluidoras e um aporte mais significativo de fontes naturais, como é o caso do Rio Guapimirim (BG23) (JICA, 1994).

Há uma tendência de menores concentrações de TOC em direção à saída da baía, que se explica pela alta eficiência de renovação de água e a presença do canal central (JICA, 1994).

Os sedimentos costeiros recebem matéria orgânica de fontes autóctones derivadas de fontes autóctones e alóctones derivadas do material transportado para o sedimento através da maré ou rios (Ver *et al.*, 1999; (Lamb *et al.*, 2006). A razão C:N têm sido amplamente usada para diferenciar a matéria orgânica proveniente de fontes marinhas e terrestres (marinhas – entre 4 e 10 e terrestres – maior que 20). Plantas vasculares apresentam lignina e celulose abundante (pobres em nitrogênio) e em contrapartida algas e bactérias têm razões C:N tipicamente baixas, com a presença de classes de compostos ricas em nitrogênio (Meyers *et al.*, 1993).

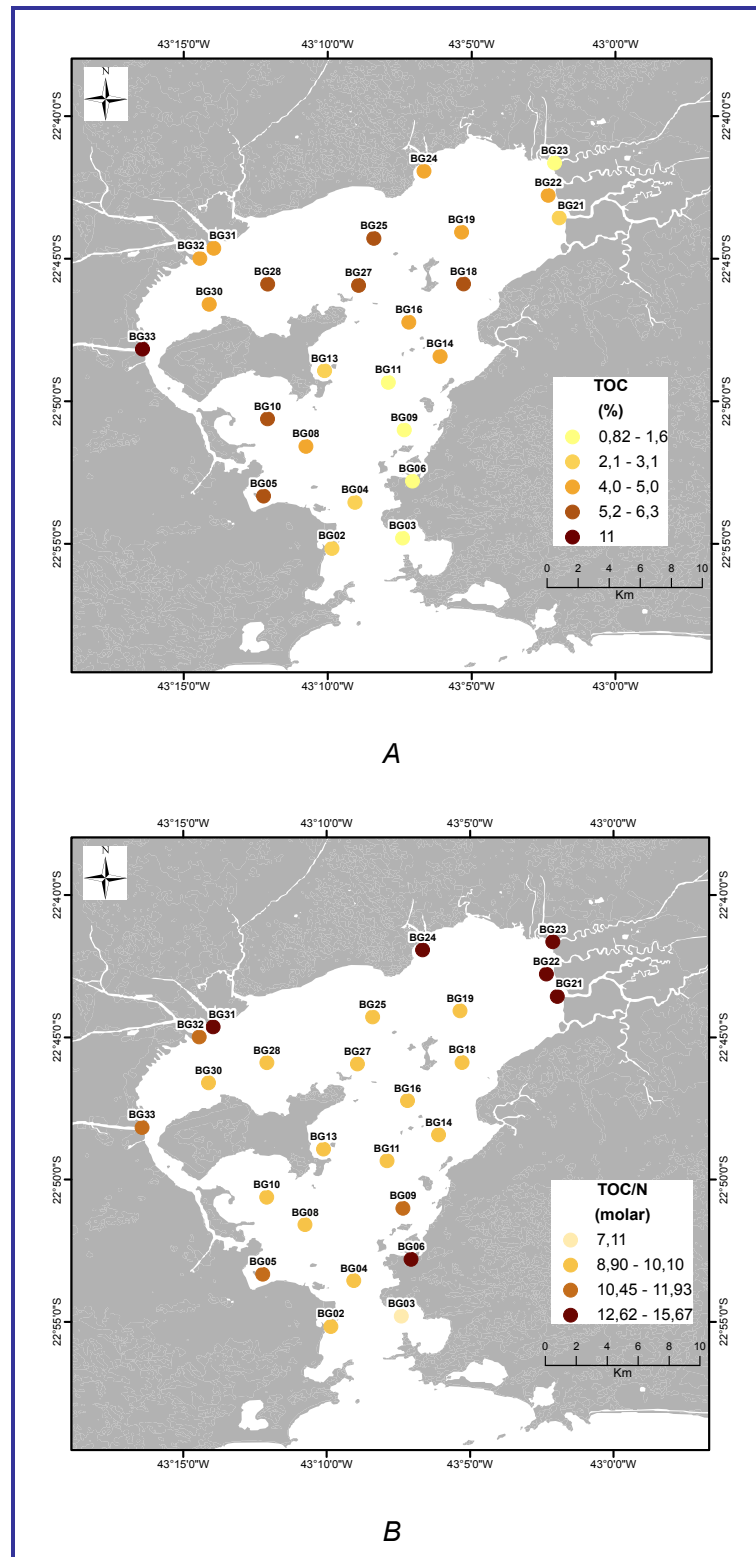


Figura 4.2. Distribuição (A) dos teores de carbono orgânico total (TOC, em %p.s.) e (B) das razões molares carbono orgânico total/nitrogênio total (TOC/TN).

De forma geral, as razões TOC:TN variaram entre 7,11 e 15,57 e nota-se um padrão de mistura entre fontes com homogeneidade de valores na região central da baía e crescimento das razões TOC/TN nas estações mais próximas à linha de costa (Figura 4.2 – B).

Esse aumento ocorre pela proximidade das fontes de matéria orgânica terrestre, que podem ser naturais (desembocaduras dos rios da porção leste da baía) ou antropogênicas (rios da porção oeste, porto do Rio de Janeiro e estaleiro Mauá, em Niterói).

Valores superiores a 15 são encontrados na região da APA de Guapimirim – estações BG21 e BG22, que se localizam nas desembocaduras dos rios Macacu e Guarai, respectivamente. As estações BG23 e BG24 (desembocaduras dos rios Guapimirim e Suruí, respectivamente) também exibem altas razões (> 12,5).

Outras áreas com elevados sinais terrestres estão nas estações BG31 (12,89), BG32 (10,67) e BG33 (11,93). Nestes locais se encontram as desembocaduras dos rios Iguçu, Sarapuí e São João de Meriti, em que apenas os 2 primeiros rios contribuem com uma significativa carga poluidora para a baía, confirmada nas altas cargas de DBO (FEEMA, 1998) e nas altas concentrações de coprostanol (Carreira *et al.*, 2002; Cordeiro, 2006), o que representa significativas entradas antropogênicas. A distribuição dos valores da relação C:N expõe a importância do aporte fluvial como fonte terrígena de matéria orgânica para a baía.

TOC e TN revelaram uma correlação significativa para $p < 0,05$ (ANEXO C4 - A4.2; Figura 4.3). Esta forte correlação indica que as fontes de matéria orgânica para os sedimentos da Baía de Guanabara estão presentes em proporções constantes em todas as estações (Ruttemberg & Goñi, 1997 *apud* Carreira, 2000). Os resultados das razões TOC:TN mostraram um padrão de homogeneidade na região central da baía (Figura 4.2 – B), sem variações muito expressivas, ao contrário do exibido pelos teores de TOC. Esta distribuição homogênea na porção central propõe que as fontes de carbono orgânico são eficientemente misturadas durante o transporte, antes da deposição nos sedimentos.

Os valores das razões molares C:N encontrados neste estudo são semelhantes aos encontrados em outras regiões urbanas estuarinas.

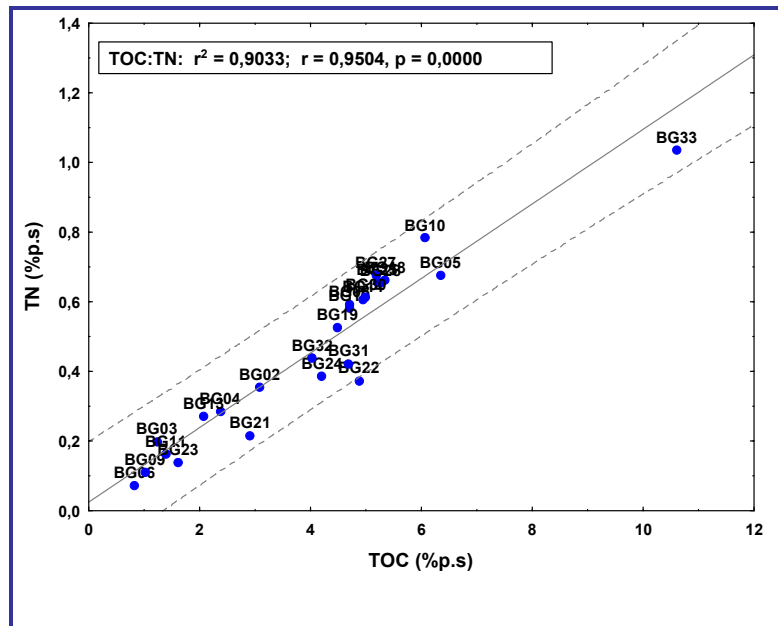


Figura 4.3. Gráfico de dispersão dos teores de carbono orgânico total (TOC) *versus* nitrogênio total (TN) nos sedimentos da Baía de Guanabara (n = 25).

Jia & Ping-An (2003) sugeriram que os valores de C:N entre 10,1 e 16,5 encontrados em sedimentos no estuário urbano de Pearl, sudeste da China são referentes ao aumento da entrada de matéria orgânica terrestre.

Razões C:N entre 6 e 11 para sedimentos superficiais foram encontrados por Zhou *et al.* (2006) no estuário de Yangtze (China) que revelou uma contribuição de matéria orgânica de biomassa autóctone derivada da produção primária pela vegetação do entorno da região.

Na Baía de Concepcion (Chile), Farías (2003) encontrou razões molares de C:N de 6,7 nos sedimentos superficiais, indicando que o material remineralizado é derivado de detritos planctônicos.

(Graham *et al.*, 2001) expõe valores de razões molares C:N em materiais orgânicos poluentes em sistemas estuarinos. Os aportes de esgotos domésticos revelaram um valor de 12,57 que é próximo aos valores encontrados nas estações da porção noroeste da Baía de Guanabara.

Em um estudo realizado em material particulado de 7 estuários da Costa Atlântica da Europa, (Middelburg & Herman, 2006) apontaram uma correlação fortíssima entre as concentrações de C e N ($r^2 = 0,93$; n = 533 e

média de 8,1), em que esta uniformidade foi observada tanto nos estuários com teores de TOC constantes como nos estuários com teores variáveis. Os autores apontam que as razões C:N não oferecem muitas informações sobre as fontes de matéria orgânica e que as diferenças devem ser baseadas também em valores de $\delta^{13}\text{C}$.

A razão C:N como indicadora de origem de matéria orgânica assume que os parâmetros são conservativos, sendo função apenas da mistura física de materiais distintos e não considera que a composição da matéria orgânica pode ser alterada durante o transporte e os processos de diagênese recente, que dificulta as interpretações quando realizada por um único parâmetro (Meyers *et al.*, 1993).

Cabe ressaltar que a aplicação das razões elementares de sedimento neste trabalho foi uma ferramenta acessória para estimar a importância relativa da entrada terrestre para as diferentes regiões da Baía de Guanabara.

4.3.2. CARBONO NEGRO (BC)

Os teores de BC na região da Baía de Guanabara variaram na faixa de uma ordem de grandeza (0,03 – 0,31 %p.s.), com uma média de 0,19 % \pm 0,07 % (n = 25; ANEXO C4 – A4.1; Tabela 4.1).

De maneira geral, a distribuição de BC exibiu um padrão de maiores concentrações nas estações da região centrais de “fundo” da baía e uma tendência decrescente nas estações mais distantes das fontes industriais, veiculares e de combustão (em direção à zona costeira adjacente, Figura 4.4 – A).

Valores relativamente mais elevados de BC foram observados nas desembocaduras dos rios Macacu (BG21), Suruí (BG24) e São João de Meriti (BG33), que podem estar relacionados à presença da diversidade de fontes de poluição localizadas ao longo dos rios mencionados (Figura 4.4 – A).

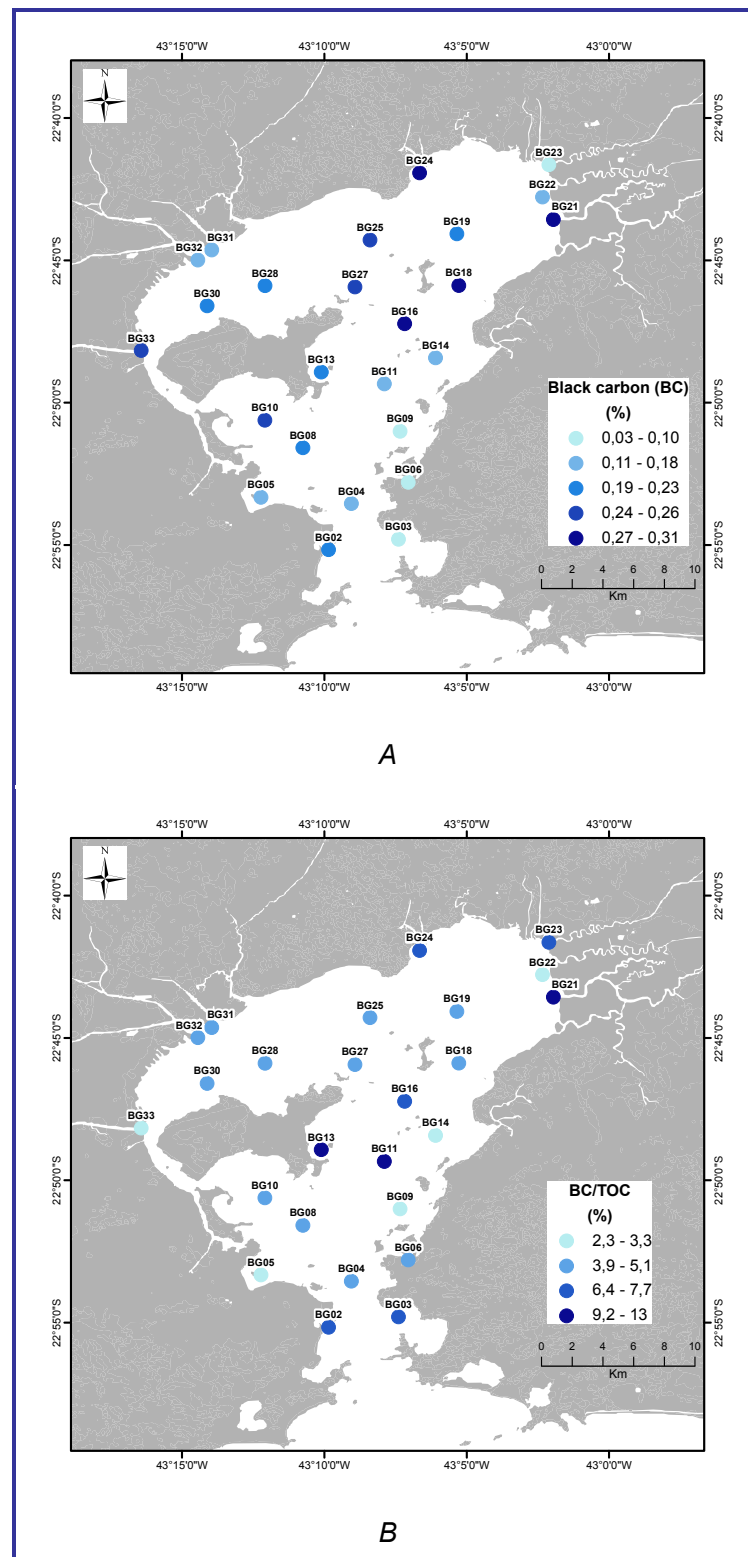


Figura 4.4. Distribuição (A) dos teores de carbono negro (BC), em %p.s. e (B) da relação BC:TOC em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara.

Outros pontos também apresentaram altos teores de BC, que pode estar relacionado à presença do complexo da Refinaria de Duque de Caxias com suas unidades de estocagem e descarregamento de óleo, incluindo a Ilha D'água (próximo ao BG13) e Ilha Redonda (próximo aos pontos BG16 e BG18), como possíveis emissores de subprodutos de combustão. A localização da Ilha D'água, Ilha Redonda e do sistema de dutos do complexo da REDUC pode ser observada na Figura 4.5.

Nesta área ficam usualmente estacionadas embarcações de grande porte e tanqueiros que podem contribuir para a carga de contaminantes lançada na baía, que podem liberar resíduos de queima pelos incineradores. Como já sinalizado em Consórcio de Universidades (2000), a bibliografia existente apresenta poucos dados ambientais referentes ao entorno da Ilha D'água e Ilha Redonda, sendo necessário uma melhor caracterização dos materiais aportados nesta área.

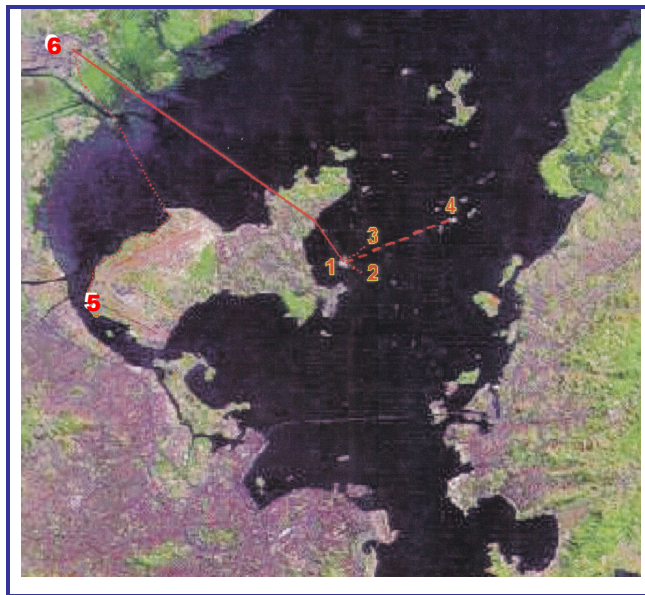


Figura 4.5. Localização: 1 – Ilha D'água; 2 – Píer principal; 3 – Píer secundário; 4 – Ilha Redonda e 5 – Terminal Aeroporto Internacional; 6 – Refinaria de Duque de Caxias. Fonte: (Consórcio de Universidades, 2000), modificado.

Além da presença destas fontes, há fortes indícios que a refinaria contribui para a liberação de produtos de combustão provenientes de emissões atmosféricas como fonte de poluentes aerossóis para o ambiente.

Os principais poluentes atmosféricos de produtos de combustão emitidos pela REDUC são compostos orgânicos voláteis como HPAs e fumaça negra – que neste caso consiste em pequenas partículas sólidas resultantes de queima incompleta de material carbonáceo (Consórcio de Universidades, 2000).

O alto teor de BC na estação BG10 (Figura 4.4 – A) revela uma importante fonte de produtos de combustão para a região próxima à Ilha do Governador, podendo estar influenciada pelo aporte fluvial do Canal do Cunha.

A Figura 4.4 – B apresenta a importância relativa do material BC no carbono orgânico total, que foi de $5,35 \pm 2,49$ % e variou entre 2,32% e 12,75% (Tabela 4.1).

A distribuição da relação BC:TOC na região infralitoral da baía (Figura 4.4 – B) pode expor mais corretamente as fontes de BC ao normalizar as concentrações de TOC e é mais robusta que os dados absolutos de BC, sendo o mais indicado para avaliar a importância do BC na Baía de Guanabara.

As elevadas razões BC:TOC nas estações do entorno da Ilha D'água e Redonda (BG13 – 9,2 e BG16 – 6,5) podem indicar uma significativa entrada de produtos de combustão para a região através do sistema REDUC.

A presença de produtos de combustão (e de óleo) em amostras de sedimento na Baía de Guanabara foi apontada por (Hamacher, 1996) na região próxima à REDUC pela determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) marcadores.

(Lima, 1996) coletou amostras de sedimento e determinou concentrações de HPAs marcadores, sugerindo a presença de produtos de combustão na região a direita da REDUC, em frente à praia de Mauá e na costa norte da baía, próximas às desembocaduras de rios menos contaminados (Guapimirim e Caceribu).

A elevada relação BC:TOC na estação BG11 pode estar relacionada à circulação interna da baía, indicando um forte potencial deposicional para este ponto.

O alto valor de BC:TOC encontrado na desembocadura do Rio Guapimirim (BG21 – 9,4) pode exprimir a expressiva entrada de subprodutos

de queima natural de biomassa para a baía, uma vez que esta região é pouco contaminada por aportes antropogênicos (JICA, 1994).

Os sedimentos das estações BG02, BG03 e BG06, diferentemente dos outros pontos de coleta, apresentam granulometria arenosa (Amador, 1992); (Quaresma *et al.*, 2000). Esta característica pode estar relacionada ao incremento de BC no TOC e indica um ineficiente acúmulo de material orgânico lábil (apresentam baixos teores de TOC, Figura 4.2 – A) e/ou a preservação preferencial do material recalcitrante BC sobre a fração orgânica lábil.

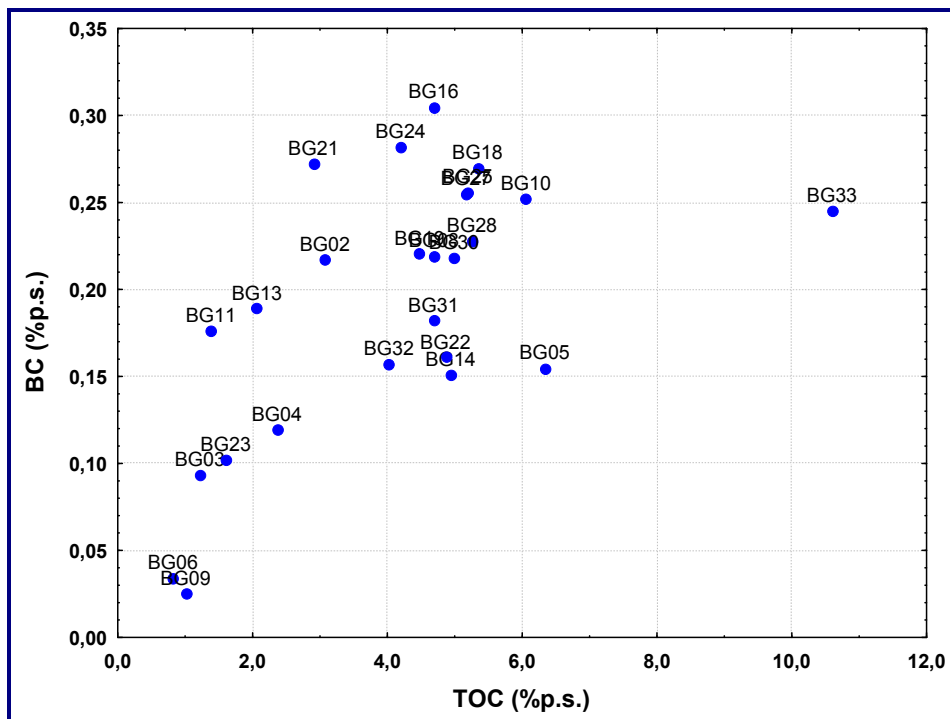


Figura 4.6. Gráfico de dispersão dos teores de carbono orgânico total (TOC) *versus* carbono orgânico total (BC) nos sedimentos da Baía de Guanabara (n = 25).

A relação entre TOC e BC pode ser verificada no gráfico (Figura 4.6) e indica as estações enriquecidas com BC e aquelas enriquecidas com OC. O modelo de distribuição de dados para estes 2 parâmetros não é claro, e apresenta ajuste linear de $r = 0,60$ ($p < 0,05$) e ajuste exponencial de $r = 0,61$ ($p < 0,05$). Este resultado expõe a necessidade de um maior universo amostral (Z) para confirmar o modelo que melhor se ajusta à distribuição de

BC:TOC na Baía de Guanabara, devido à complexidade do sistema em estudo e a multiplicidade de fontes.

Os resultados dos teores de BC e da relação BC:TOC encontrados neste estudo estão nas faixas de concentração encontradas em sedimentos de outras regiões urbanas do mundo e alguns destes estão expostos na Tabela 4.2. Em 2005, Cornelissen *et al.* realizaram um extenso levantamento bibliográfico e revelaram uma mediana para BC:TOC de 9 % (variação dos quartis entre 5 e 18 %) para 300 sedimentos de diferentes locais do mundo.

Tabela 4.2. Concentrações de Carbono Negro (BC) determinados por oxidação térmica (CTO-375) em diferentes regiões do mundo.

Regiões	BC (%p.s.)	BC:TOC (%)	Compartimento	Referência
Estuários e lagos urbanos da Nova Inglaterra	0,2-0,7	3-13	Sedimentos	(Gustafsson & Gschwend, 1998)
Boston Harbor	0,26-0,60	16-18	Sedimentos superficiais	(Accardi-Dey & Gschwend, 2002)
Estuário do Rio Pettaquamscutt, EUA	0,43-0,64		Sedimentos superficiais	(Lima, 2004)
Estuários da Noruega	0,08-0,9	4,3-12,1	Sedimentos superficiais	(Oen <i>et al.</i> , 2006)
Estuário NY/NJ	0,59-0,77	~12	Sedimentos superficiais	(Rockne <i>et al.</i> , 2002)
Rio Mississippi	0,04-0,78	1,9-28	Sedimentos superficiais	(Mitra <i>et al.</i> , 2002)
Estuário Delaware, New Jersey		5,9-14	Material dissolvido	(Mannino <i>et al.</i> , 2004)
Baía de Guanabara, RJ	0,03-0,31	2,3-12,8	Sedimentos superficiais	<i>Este estudo</i>

Algumas pesquisas apresentam quantidades expressivas de BC no carbono orgânico dissolvido (DOM) (BC:TOC = $8,9 \pm 6,5$ %) indicando importância deste compartimento como reservatório de material BC (Mannini *et al.*, 2004; Masiello, 2004; Kim *et al.*, 2004).

A investigação da fração BC nos materiais particulado e dissolvido, bem como suas vias de entrada para o sedimento da Baía de Guanabara se torna necessária.

Em relação aos erros metodológicos causados pela geração de cinzas (*charring*) durante a combustão, é importante salientar que os teores de TN encontrados nos sedimentos de todas as estações da Baía de Guanabara (com exceção da BG33) foram inferiores ao proposto por Accardi-Dey (2003)

(TN > 0,8 %) para risco de formação de resíduos não-BC na queima. Assim, acreditamos que o 'charrinhg' afetou minimamente nossas mensurações de BC.

Entretanto, o teor de BC (0,25 %p.s.) na estação BG33 pode estar superestimado, uma vez que o sedimento apresenta concentração muito elevada de TN (1,04 %p.s.). Este ponto está localizado em um local fortemente contaminado por esgotos domésticos (Ilha do Governador) e baixa eficiência de renovação das águas (JICA, 1994; FEEMA, 1998).

Diversos estudos (Gustafsson *et al.*, 1997); (Masiello, 2004); (Cornelissen *et al.*, 2005) apontam que nos casos em que BC:TOC são superiores a 10 %, mais de 90 % da concentração total de HPAs pode estar ligada ao BC. Na região da Baía de Guanabara, a estação BG11 e BG13 (próxima à Ilha D'água e Redonda) apresentaram BC:TOC de 12,8 % e 9,2 % respectivamente (ANEXO 4.1 e Figura 4.4 – B), revelando novamente a necessidade de um maior detalhamento da função sorvente de contaminantes no local.

4.4. CONCLUSÕES

A variabilidade dos resultados encontrados para a fração orgânica total (TOC) e fração orgânica refratária (BC) na Baía de Guanabara se deve principalmente pelo ambiente ser um sistema estuarino altamente complexo devido a fatores naturais e antropogênicos e possuir uma alta densidade populacional e industrial, causando um incremento de contaminantes no sedimento.

A determinação dos teores de TOC e das razões molares C:N aponta para os pontos da baía mais influenciados com aporte terrígeno, o que confirma a importância de aportes fluviais para o ciclo de carbono na baía.

Os resultados de BC sugeriram que este material é uma importante fração da matéria orgânica total em sedimentos da Baía de Guanabara e seu transporte ao sedimento se deve, provavelmente, ao aporte de partículas derivadas de combustão de biomassa, veicular e em atividades industriais. Neste último caso, a região da Ilha D'água e Redonda (Sistema REDUC) aparece como uma possível fonte de BC para os sedimentos da baía.

4.5. 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.

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.

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.

Carreira, R. S.; **Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica.** Rio de Janeiro, 200p, 2000. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro.

Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R. & Readman, J. W.; **Sterols as markers of sewage contaminant in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60: 587-598, 2004.

Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; Fileman, T. W.; Macko, S. A. & Veiga, A.; **Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach.** *Marine Chemistry*, 79: 207-227, 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.

Cordeiro, L. G. M. S.; **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçú-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ).** Rio de Janeiro, 2006. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro.

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.

Cruz, C. B. M.; Teixeira, A. J. A.; Barros, R. S.; Argento, M. S. F.; Mayr, L. M. & Menezes, P. M. L. (1998). *Carga Antrópica da Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara. IX Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. Santos, Brasil.

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

Farías, L.; **Remineralization and accumulation of organic carbon and nitrogen in marine sediments of eutrophic bays: the case of the Bay of Concepcion, Chile**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5-6): 829-841, 2003.

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.

Graham, M. C.; Eaves, M. A.; Farmer, J. G.; Dobson, J. & Fallick, A. E.; **A Study of Carbon and Nitrogen Stable Isotope and Elemental Ratios as Potential Indicators of Source and Fate of Organic Matter in Sediments of the Forth Estuary, Scotland**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52: 375-380, 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.

Hamacher, C.; **Determinação de Hidrocarbonetos em Amostras de Água e Sedimento da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro, 103p, 1996. Dissertação de Mestrado. - Dep. Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Jia, G.-D. & Ping-An, P.; **Temporal and spatial variations in signatures of sedimented organic matter in Lingding Bay (Pearl estuary), southern China**. *Marine Chemistry*, 82: 47-54, 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.

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

Kim, S.; Kaplan, L. A.; Benner, R. & Hatcher, P. G.; **Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples—evidence for the existence of black carbon in DOM**. *Marine Chemistry*, 92: 225-234, 2004.

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.

Lamb, A. L.; Wilson, G. P. & Leng, M. J.; **A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material.** *Earth-Science Reviews*, 75: 29-57, 2006.

Li, J.; Khan, A. J. & Husain, L.; **A technique for determination of black carbon in cellulose filters.** *Atmospheric Environment*, 36: 4699-4704, 2002.

Lima, A. L. C.; **Geocronologia de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHs). Estudo de Caso: Baía de Guanabara.** Rio de Janeiro, 106p, 1996. Dissertação de Mestrado. - Dep. Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

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

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.; **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.

Meyers, P. A. & Ishiwatari, R.; **Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments.** *Organic Geochemistry*, 20(7): 867-900, 1993.

Middelburg, J. J. & Herman, P. M.; **Organic matter processing in tidal estuaries.** *Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2006.02.007, 2006.

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.

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.

Quaresma, V. S.; Dias, G. T. M. & Baptista Neto, J. A.; **CARACTERIZAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE PADRÕES DE SONAR DE VARREDURA LATERAL E SÍSMICA DE ALTA FREQUÊNCIA (3,5 e 7,0 kHz) NA PORÇÃO SUL DA BAÍA DE GUANABARA - RJ.** *Brazilian Journal of Geophysics*, 18(2): 201-214, 2000.

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.

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.

Wagener, A. L. R.; **Burial of carbon in estuarine zones - estimates for Guanabara Bay, Rio de Janeiro.** *Quim. Nova*, 18(6): 534-535, 1995.

Zhou, J.; Wu, Y.; Kang, Q. & Zhang, J.; **Spatial variations of carbon, nitrogen, phosphorous and sulfur in the salt marsh sediments of the Yangtze Estuary in China.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, doi:10.1016/j.ecss.2006.08.012, 2006.