# 5. DISTRIBUIÇÃO DE BC E SUA RELAÇÃO COM HPAS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE GUANABARA

### 5.1. INTRODUÇÃO

Carbono negro (BC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são produtos da combustão incompleta de material orgânico detrítico, biomassa e combustíveis fósseis (Reddy *et al.*, 2002).

HPAs são uma classe de contaminantes que inclui compostos carcinogênicos e mutagênicos (como a benzo[a]pireno) (EPA, 2000). Estes compostos são originários de fontes naturais e antropogênicas como queima de florestas, liberação de produtos de petróleo (pré ou pós-combustão), entre outras (Næs *et al.*, 1998).

Assim como BC, HPAs são ubíquos em regiões marinhas urbanas e costeiras e podem ser liberados diretamente para o ambiente. Determinações de BC e HPAs em testemunhos sedimentares têm revelado um aumento drástico destas espécies durante o último século, sendo paralelo à rápida expansão populacional e urbanização (Reddy *et al.*, 2002; Lima, 2004).

Devido à sua natureza hidrofóbica (log  $K_{OW} = 3 - 8$ ), os HPAs depositados em sistemas aquáticos tendem a se associar com material particulado. Esta forte sorção pode reduzir sua biodisponibilidade, diminuindo as taxas de biodegradação e pode ser preservado nos sedimentos (McGroddy & Farrington, 1995; Lima *et al.*, 2003).

Muitos estudos indicam que a distribuição de HPAs pode ser afetada significativamente pela fase BC presente em sedimentos (Gustafsson *et al.*, 1997; Braida *et al.*, 2001; Allen-King *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2004; Lima, 2004; Koelmans *et al.*, 2006). Resultados encontrados em diferentes ambientes (lagos, estuários) e compartimentos (sedimentos, gelo, água superficial) sugerem a presença de uma fase particulada geosorvente, a qual

os HPAs se associam muito mais fortemente do que com a matéria orgânica natural.

O equilíbrio de partição de HPAs entre as fases sólida e aquosa é geralmente descrito após normalização do coeficiente de distribuição em relação ao carbono orgânico total (K<sub>OC</sub>). Porém, avaliações recentes têm reportado valores de K<sub>OC</sub> para HPAs maiores do que aqueles preditos pelos modelos de partição, o que sugere a presença de uma outra fase particulada (domínio refratário da fração BC) que pode sorver HPAs de forma mais eficiente do que a matéria orgânica natural e, assim, afetar sua especiação e seus efeitos ambientais (Gustafsson et al., 1997; Næs et al., 1998; Bucheli & Gustafsson, 2000; Cornelissen & Gustafsson, 2004).

Propõe-se que HPAs pirogênicos podem estar parcialmente oclusos na matriz do material BC, aprisionados em microporos ou apresenta alta afinidade com a camada superficial aromática do BC, o que irá reduzir a partição dos HPAs entre sedimento e fase aquosa (Jonker & Koelmans, 2002). O conhecimento dos processos ambientais de sorção é a chave para caracterizar os limites de biodegrabilidade e biodisponibilidade destes poluentes (Cornelissen *et al.*, 2005; Oen *et al.*, 2006).

Esta sorção efetiva do BC é refletida nas correlações entre os teores HPAs e BC. Alguns resultados encontrados na literatura mostram que as taxas de liberação dos HPAs são melhor explicadas pelas correlações com os teores BC (significativas) do que com os teores de carbono orgânico total – TOC (não significativas) (Gustafsson *et al.*, 1997; Persson *et al.*, 2002; Oen *et al.*, 2006).

Os manguezais da Baía de Guanabara são ambientes costeiros sujeitos à fontes de poluição promovida por ações antrópicas de diversas origens e escalas e que levam ao aporte de produtos de combustão (emissões veiculares, indústrias, entre outras). Apesar da proximidade da região urbana do Rio de Janeiro, faltam estudos que condizem com a importância, estrutura e função dos manguezais na Baía de Guanabara (Soares *et al.*, 2003).

Em 2000, houve um derramamento de óleo (MF 380) devido ao rompimento de um duto da Petrobrás próximo às margens da Refinaria de Duque de Caxias (UFRJ *et al.*, 2000). Em uma avaliação pós-derrame

determinaram-se através de inspeção visual os ambientes afetados. Os manguezais de Suruí e Nova Orleans foram diretamente afetados, sendo o de Suruí mais severamente que o de Nova Orleans. O manguezal de Piedade, segundo esta inspeção visual, não foi afetado pelo derramamento de óleo.

Em estudo posterior, Soares *et al.* (2003) corroboram o estresse ambiental ocorrido em Suruí e reporta um padrão típico de mortalidade em massa na região próxima à franja deste manguezal.

Recentemente, estudos realizados em testemunhos sedimentares nestes 3 manguezais da baía apresentam as concentrações de HPAs individuais, para avaliação da degradação de seus componentes no sedimento (Farias, 2006) e a biodisponibilidade (Nudi, 2005).

Em comparação com os manguezais de Nova Orleans e Suruí, assinaturas típicas de origem pirogênica dos HPAs foram encontradas com maior intensidade no manguezal de Piedade (Farias, 2006); (Nudi, 2005), porém, em toda a região foi constatada a presença de compostos de origem de combustão.

O objetivo deste estudo foi avaliar a relação dos teores de BC obtidos por oxidação térmica com as concentrações de HPAs (determinadas em Farias, 2006) e discutir as diferenças nos aportes dos resíduos de combustão nos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí através de razões diagnósticas de produtos de combustão (Yunker *et al.*, 2002). Este estudo apresenta os primeiros dados das concentrações de BC em sedimentos de manguezais da Baía de Guanabara.

## 5.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

# 5.2.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende os manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí, localizados na porção norte da Baía de Guanabara, RJ e está apresentada no Capítulo 3, Seção 3.2.1.2. Os testemunhos foram seccionados por (Farias, 2006) em laboratório e foram obtidos aproximadamente 13 segmentos sedimentares em cada estação. A identificação das amostras está apresentada no ANEXO 3 – A3.1.

### 5.2.2.1. DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO

A descrição do método de oxidação térmica, que foi aplicado para determinação de BC nos testemunhos sedimentares dos manguezais está detalhada no Capítulo 3 (seção 3.2.3.2).

# 5.2.2.2. DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

A determinação de HPAs e TOC foi realizada por (Farias, 2006), e as metodologias aplicadas se encontram detalhadas em seu estudo.

A extração das amostras de sedimentos seguiu a metodologia EPA 3540C. Cerca de 12 g de sedimento úmido/30 g sulfato de sódio anidro e padrão subrogado p-terfenil-d<sub>14</sub> (verificação da recuperação/exatidão da metodologia) foram extraídos em Soxhlet por 24 horas, com uma mistura de diclorometano-acetona (1:1, v/v). O extrato concentrado foi adicionado a uma coluna de vidro com 1,3 cm de diâmetro interno preenchida com 11 g de sílica e 1 g de alumina (5 % (p/v) desativada) e a fração aromática separada pela percolação de uma mistura diclorometano/hexano (1:1, v/v -F2). A determinação dos HPAs foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, após adição de padrões internos de quantificação (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) ao volume final concentrado de 1 mL de amostra. Para a determinação dos HPAs foi utilizado o método EPA-8270D modificado e a quantificação destes compostos foi baseada em padronização interna. A validação do método e as condições analíticas estão detalhadas em (Farias, 2006).

(Farias, 2006) determinou os seguintes HPAs individuais: naftaleno (N), 1-metilnaftaleno (1MN), 2-metilnaftaleno (2MN) e seus homólogos alquilados C2 (C2N), C3 (C3N) e C4 (C4N), acenaftileno (Aceft), acenafteno (Ace), fluoreno (F) e seus homólogos alquilados C1 (C1F), C2 (C2F), C3 (C3F), fenantreno (Ph) e seus homólogos alguilados C1 (C1Ph), C2 (C2Ph), C3 (C3Ph) e C4 (C4Ph), antraceno (A), fluoranteno (FI), pireno (Py) e seus homólogos alquilados C1 (C1Py) e C2 (C2Py), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Ch) e seus homólogos alquilados C1 (C1Ch) e C2 (C2Ch), benzo(b)fluoranteno (**BbFI**), benzo(k)fluoranteno (**BkFI**), benzo(a)pireno benzo(e)pireno (BePy), dibenzo(a,h)antraceno (BaPy), (DbahA). benzo(ghi)perileno (**BghiPe**), perileno (**Pe**), indeno(1,2,3-cd)pireno (**IPy**), dibenzotiofeno (DBT) e seus homólogos alquilados C1 (C1DBT), C2 (C2DBT) e C3 (C3DBT). Os compostos alquilados (padrões não disponíveis no mercado) foram determinados com base no fator de resposta do seu homólogo não alquilado, ajustando a linha de base manualmente.

Adicionalmente a estes compostos, os alquilados 2,6-dimetilfenantreno (**2,6DMPh**) e 1,7-dimetilfenantreno (**1,7DMPh**) foram determinados, semiquantitativamente, com base no fator de resposta do fenantreno.

Além destas abreviações acima, serão utilizadas:

- Somatório HPAs ( $\Sigma$  HPAs) = somatório dos 38 HPAs individuais,
- Somatório de HPAs pirogênicos (Σ Piro) = somatório de FI, Py, BaA,
  Ch, BbFI, BkFI, BaPy, BePy, DbahA, BghiPe, IPy, e
- Somatório dos HPAs alquilados (Σ Alq) = somatório de N, C1 a C4N, F, C1 a C3F, Ph, C1 a C4Ph, Ch, C1 a C2Ch, DBT, C1 a C3DBT

Para determinação de carbono orgânico total, as amostras foram previamente secas em estufa e acidificadas com HCI 2M para remoção do carbono inorgânico. A determinação da concentração de carbono foi obtida em autoanalisador de carbono (Shimadzu TOC-5000A com módulo para amostras sólidas SSM-5000A), através de curvas de calibração com soluções padrão de ftalato (r > 0,99) (Farias, 2006).

# 5.3.1. DISTRIBUIÇÕES DE TEORES DE CARBONO NEGRO NOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES DOS MANGUEZAIS DE PIEDADE, NOVA ORLEANS E SURUÍ

A estatística descritiva da distribuição do conjunto total de amostras analisadas para determinação de carbono negro ( $BC_{Térmico}$ ) está apresentada na Tabela 5.1. Os dados individuais podem ser encontrados no ANEXO 3 – 3.2.

Tabela 5.1. Estatística Descritiva dos Teores de Carbono Negro (BC, em %p.s.) e Importância relativa da fração BC no teor de carbono orgânico total (BC/TOC, em %) nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí.

		N	Média	DP	Mediana	25%	75%	Min	Мах
P1	BC (%p.s.)	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		12	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		62	0,11	0,08	0,09	0,06	0,14	0,03	0,47
P1	BC:TOC (%)	12	3,71	2,94	2,67	1,34	5,23	1,06	9,07
N1		12	1,81	0,62	1,80	1,38	2,27	0,80	2,75
N2		12	1,17	0,45	1,35	0,86	1,51	0,52	1,88
S1		13	1,80	0,68	1,57	1,42	1,95	1,07	3,47
S2		13	1,56	0,47	1,60	1,21	1,86	0,79	2,42
Todos		62	1,99	1,59	1,54	1,21	1,95	0,53	9,07

DP = desvio padrão; 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.

O conjunto total de dados apresenta média dos teores de BC de  $0,11 \pm 0,08$  %p.s.; n = 62, varia entre  $0,03 \in 0,47$  %p.s., apresenta valor mediano de 0,09 %p.s. e percentis de 25 e 75 de  $0,06 \in 0,14$  %p.s. (Tabela 5.1).

De forma geral, observamos que as maiores concentrações se encontram no manguezal de Piedade ( $0,21 \pm 0,14$  %p.s.; n = 12).

Observa-se que há uma tendência decrescente de concentração como a seguir: P1 > N1 e N2 > S1 > S2. Esta tendência está representada no gráfico de caixas (Figura 5.2), e pode estar relacionada à distância de fontes de produtos de combustão na região (P1 – mais proximal e S2 – mais distal).



Figura 5.1. Gráfico do tipo caixa representando a mediana (símbolo), percentis (caixa), faixa de variação (linhas) dos teores de BC das amostras dos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1); Nova Orleans, Estações 1 (N1) e 2 (N2); e Suruí, Estações 1 (S1) e 2 (S2).

A Figura 5.2 apresenta a distribuição dos valores de BC ao longo dos perfis sedimentares dos manguezais avaliados de Piedade, Nova Orleans e Suruí.

O manguezal de Piedade (Figura 5.2 – A) apresenta os maiores teores de BC na maioria das camadas sedimentares em comparação aos demais manguezais. Os valores elevados são encontrados em profundidades intermediárias e profundas. Esta observação pode decorrer da granulometria fina do local (silte-argila), a qual diminui o acesso ao oxigênio em camadas profundas (Schaeffer-Novelli, 1995) o que favorece a preservação do BC e OC (Cornelissen *et al.*, 2005).



Figura 5.2. Teores de carbono negro nos testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Estação 1 (P1 – *A*); Nova Orleans, Estações 1 e 2 (N1 – *B* e N2 – *C*, respectivamente); e Suruí, Estações 1 e 2 (S1 – *D* e S2 – *E*, respectivamente).



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

A presença de valores pouco homogêneos, com a falta de uma tendência clara de redução ou incremento pode ser explicada pela ação da biota bentônica (caranguejos e outros animais), que realiza atividade de deslocamento ascendente e descendente nos perfis analisados (Nudi, 2005). A falta de tendência pode também estar associada a característica de entrada de material particulado nos manguezais, que ocorre em forma de pulsos (Schaeffer-Novelli, 1995).

A estação mais próxima à baía no manguezal de Nova Orleans (N1, Figura 5.2 – B) apresentou, a partir de cerca de 20 cm (camada 5), uma tendência decrescente do  $BC_{Térmico}$  com a profundidade. Na estação mais interna do bosque de mangue de Nova Orleans (N2, Figura 5.2 – C), o perfil não apresentou qualquer tendência definida.

Maiores valores em camadas superiores do manguezal de Nova Orleans podem representar um aumento recente no aporte de produtos de combustão. Em testemunhos sedimentares de lago Mystic, (Gustafsson *et al.*, 1997) encontraram valores de BC entre 0,2 e 0,7 % p.s., com os maiores teores nas camadas superiores e este aumento foi relacionado a aportes antropogênicos recentes pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis.

Além disso, a presença de valores pouco homogêneos, com a falta de uma tendência clara de redução ou incremento pode ser explicada pela ação da biota bentônica (caranguejos e outros animais), que realiza atividade de deslocamento ascendente e descendente, podendo, assim, homogeneizar verticalmente o sedimento nos prefis sedimentares analisados (Nudi, 2005).

A estação mais próxima à baía no manguezal de Nova Orleans (N1, Figura 5.2 – B) apresentou, a partir de cerca de 20 cm (camada 5), uma tendência decrescente do  $BC_{Térmico}$  com a profundidade. Na estação mais interna do bosque de mangue de Nova Orleans (N2, Figura 5.2 – C), o perfil não apresentou qualquer tendência definida.

Maiores valores em camadas superiores do manguezal de Nova Orleans podem representar um aumento recente no aporte de produtos de combustão. Em testemunhos sedimentares de lago Mystic, (Gustafsson *et al.*, 1997) encontraram valores de BC entre 0,2 e 0,7 % p.s., com os maiores teores nas camadas superiores e este aumento foi relacionado a aportes antropogênicos recentes pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis.

Há uma ligeira elevação dos valores de BC encontrados nas estações próximas ás franjas dos manguezais de Nova Orleans (N1 - Tabela 5.1, Figura 5.2 – B) e Suruí (S1 - Tabela 5.1, Figura 5.2 – D), quando comparado com as estações internas dos bosques (Nova Orleans: N2 - Tabela 5.1, Figura 5.2 – C; e Suruí: S2 - Tabela 5.1, Figura 5.2 – E), apesar de estatisticamente não significativa. Esta distribuição espacial de concentração pode indicar que a Baía de Guanabara é uma fonte de produtos de queima para os manguezais.

A distribuição vertical da fração BC relativa ao material orgânico total (TOC, determinados por Farias (2006)) nos perfis sedimentares está apresentada na Tabela 5.1 e na Figura 5.3 para os 3 manguezais.

Além de apresentar maiores concentrações de BC (Figura 5.3 – A) em comparação aos demais manguezais estudados, o manguezal de Piedade apresentou também a maior fração de BC relativa ao TOC.

Nos bosques de mangue de Nova Orleans (Figura 5.3 – B e C) e Suruí (Figura 5.3 – D e E), as distribuições verticais do percentual BC/TOC apresentam menor variabilidade do que aquela dos dados brutos ( $2 \pm 1 \%$  BC<sub>Térmico</sub>/TOC, Figura 5.3).

É importante salientar que (Farias, 2006), através dos dados de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos mostra que o manguezal de Piedade é o menos impactado por produtos de origem petrogênica, não apresentando indícios da presença do óleo derramado em 2000. Pelos resultados encontrados, o manguezal de Piedade parece ser afetado, principalmente, pela contaminação crônica presente na baía e no seu entorno, e está afastado dos centros de risco de acidentes e derrames.

Os teores (% p.s.) de TOC encontrados por (Farias, 2006) estão apresentados no ANEXO 5 – 5.2. Observa-se que os maiores teores de TOC são encontrados nos manguezais de Piedade (P1 = 6,41 ± 1,49 %) e Nova Orleans (N1 = 6,73 ± 1,38 % e N2 = 9,26 ± 0,77 %) em comparação ao Suruí (S1 = 4,39 ± 1,20 % e S2 = 3,84 ± 1,14 %). Os resultados de BC normalizado para TOC expressam, também, as diferenças granulométricas de cada manguezal. Os valores de TOC encontrados no manguezal de Suruí são inferiores aos encontrados nos outros manguezais, pois ali há um domínio da fração areia, que limita o acúmulo de material orgânico, enquanto que nos outros manguezais há o predomínio da fração silte-argila (Farias, 2006).

De forma geral, os resultados de BC/TOC (%) variaram entre 0,53% e 9,07% (n = 62), com valor mediano de 1,54 % e quartis entre 1,21% e 1,95% e estes valores são inferiores ao reportado na extensa revisão bibliográfica realizada por Cornelissen *et al.* (2005). Neste trabalho, os autores apontam para valores medianos de BC<sub>Térmico</sub>/TOC de 9 %, e quartis entre 5 e 18 % para 300 sedimentos de vários ambientes do mundo (lagos, fiordes, estuários, rios, entre outros) próximos a sítios urbanos.

É notável que a concentração mediana reportada por estes autores seja superior aos teores encontrados neste estudo para as camadas sedimentares dos manguezais da Baía de Guanabara. Não há registros de determinação de material BC em regiões de manguezais, porém os baixos valores de BC:TOC nos sedimentos podem estar relacionados à característica transformadora do ecossistema manguezal, no qual há consumo de compostos inorgânicos e transformação destes em biomassa vegetal e animal (Schaeffer-Novelli, 1995; Hamacher, 2001), o que gera um enriquecimento da fração orgânica lábil para o ambiente.

Também em um estudo na Baía de Pensacola (Flórida), Simpson *et al.* (2005) associaram os baixos teores de BC (determinados por <sup>13</sup>C RMN – 4,3 a 6,8 % do TOC) nos sedimentos com o significativo aporte de resíduos de plantas terrestres (lignina e compostos de resina) para o carbono orgânico total.

(Farias, 2006) evidenciou um importante aporte produtos derivados de plantas através da determinação de quantidades relevantes de compostos HPAs naturais originários de folhas e da distribuição de n-alcanos nos sedimentos dos manguezais avaliados neste estudo. Salienta-se a importância de uma caracterização mais detalhada das diferentes frações do carbono orgânico encontrado nos manguezais.

#### 5.3.2. RELAÇÃO ENTRE BC E HPAS NOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES

A falta de correlação significativa (correlação de Pearson) entre os valores de BC<sub>Térmico</sub> nas diferentes estações dos manguezais (Tabela 5.3) sugere a possibilidade de aporte de tipos diversos de produtos de combustão. Uma avaliação desta hipótese pode ser realizada através de razões diagnósticas de origem de HPAs.

HPAs podem ser produzidos pela combustão incompleta de combustíveis orgânicos e o tipo de combustível queimado irá influenciar diretamente o mecanismo de formação e assim, a quantidade destes compostos (Neff, 1979; Lima, 2004).

Razões diagnósticas de fontes materiais orgânicos têm sido extensivamente aplicadas para diferenciar entre HPAs de origem pirogênica e petrogênica (Saliot, 1994; Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002; Lima *et al.*, 2003).

Algumas razões sugerem que a distribuição de HPAs alquilados *versus* parentais em ambientes sedimentares possam ser utilizadas para diferenciar compostos formados em altas e baixas temperaturas (Wakeham, 1996; Yunker *et al.*, 2002). Outras razões são baseadas na estabilidade relativa dos HPAs individuais, em que HPAs predominantemente lineares (A, BaA, BaPy, DbahA) e os compostos com 5 anéis (FI, BbFI, BkFI, IPy) são menos estáveis que seus isômeros de massa similar (Benner *et al.*, 1989; Yunker *et al.*, 2002).

Para discriminar as assinaturas de origem pirogênica e petrogênica dos HPAs nos manguezais, Farias (2006) determinou as seguintes razões de HPAs: FI/Py; C1Ph/Ph; BaA/Ch; ∑3-6 aneis/∑5 alq (somatório de Aceft, Ace, A, FI, BaA, BbFI, BkFI, BaPy, Ipy, DbahA e BghiPe/ somatório das séries dos 5 HPAs alquilados); C2DBT/C2Ch; C2DBT/C2Ph; C3DBT/C3Ph. Em seu estudo, as razões mostraram uma marcada assinatura pirogênica para os HPAs no manguezal de Piedade e petrogênica para o Suruí.

Yunker *et al.* (2002) realizaram um estudo sobre as origens de contaminação na bacia do Rio Fraser, determinando várias razões diagnósticas de origem de HPAs e apresentam a emissão veicular sendo a principal fonte de assinaturas pirogênicas nas áreas urbanas da bacia.

Para distinguir a possibilidade do aporte de diferentes fontes de produtos de combustão nos manguezais estudados (emissões veiculares ou combustão de madeira), utilizaram-se razões diagnósticas de HPAs calculadas a partir dos compostos alquilados do fenantreno 1,7DMPh e 2,6DMPh (Yunker *et al.*, 2002). O autor propõe que valores da razão entre 0,7 e 0,9 refletem origem de combustão de madeira e valores abaixo de 0,45, origem de emissões veiculares.

Os valores encontrados para a razão 1,7-dimetilfenantreno/1,7dimetilfenantreno + 2,6-dimetilfenantreno (1,7DMPh/1,7+2,6DMPh) nas camadas sedimentares dos manguezais estão apresentados no ANEXO 5 – 5.1. Os valores encontrados para 1,7DMPh/1,7+2,6DMPh nas diferentes estações dos 3 bosques de mangue foram os seguintes: P1 = 0,66  $\pm$  0,10 (n = 7); N1 = 0,63  $\pm$  0,11 (n = 7) ; N2 = 0,31  $\pm$  0,12 (n = 11); S1 = 0,46  $\pm$  0,08 (n = 13) e; S2 = 0,49  $\pm$  0,13 (n = 12).

Estes resultados parecem indicar que os HPAs em P1 e N1 possuem um importante componente de combustão de madeira. (Yunker *et al.*, 2002) também encontrou valores próximos a 0,7 nos sedimentos da região urbana da bacia do Rio Fraser e (Benner *et al.*, 1995) apontou valores de 0,71 para carvalho e 0,90 para pinho.

O baixo valor deste razão diagnóstica encontrado na estação mais interna de Nova Orleans (N2) indica um aporte muito significativo de produtos de emissão veicular, apesar da estação de coleta não estar próxima a uma rodovia principal. Para material de referência de particulado de diesel (SRM1650), (Benner *et al.*, 1989) encontrou 0,37 para razão.



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

Para o manguezal de Suruí (S1 e S2), os valores são consistentes com os encontrados na região urbana do Porto de *Vancouver* (~ 0,5) que pode sugerir entradas de particulados de combustão de veículos e petróleo, com poucas quantidades de produtos de combustão de madeira (Yunker *et al.*, 2002).

Para inferir na origem dos produtos de combustão, a razão 1,7DMPh/1,7+2,6DMPh pode ser apresentada em gráfico *versus* as razões dos seguintes compostos de massa: 202 (FI/FI + Py); 228 (BaA/BaA + Ch); 276 (IPy/IPy+BghiPe) (Yunker *et al.*, 2002). Na Figura 5.4 estão os gráficos destas razões de massa (concentrações dos HPAs individuais de FI, Py, BaA, Ch, IPy e BghiPe disponibilizadas por (Farias, 2006).

Analisando os gráficos da Figura 5.4 (A, B e C), observamos que a maioria dos valores se encontra na região de mistura de fontes. Apesar disso, é comprovada a diferença na origem dos produtos de combustão dos 3 manguezais avaliados, já citada na avaliação dos valores de 1,7DMPh/1,7+2,6DMPh.

Os valores para o manguezal de Piedade (P1) encontram-se no quadrante que representa uma mistura de fontes e produtos de combustão de madeira. Este resultado pode sugerir a presença de focos de incêndio (naturais ou propositais) próximos ao manguezal.

Para o manguezal de Nova Orleans, a maior parte dos dados se refere à origem pirogênica de HPAs. Há uma nítida separação entre os dados das estações 1 e 2, em que N1 são principalmente típicos de uma mistura de fontes, enquanto os resultados de N2 se sugerem um forte aporte de emissões veiculares.

O manguezal de Suruí, ao contrário dos manguezais anteriores, apresenta resultados de origem não-pirogênica (combustão de madeira) que está relacionada ao petróleo pré-combustão (expressivo principalmente no gráfico 1,7DMPh/1,7+2,6DMPh x FI/FI+Py, Figura 5.5 – A). S2 é a estação mais caracteristicamente petrogênica. Note-se que a razão FI/FI+Py é a mais confiável dentre as demais, pois estes compostos estão presentes em todas as amostras em concentrações facilmente detectáveis, ao contrário do Ba(A), IPy e B(ghi)Pe.

De maneira geral, as diferenças encontradas nas razões 1,7DMPh/1,7+2,6DMPh nas estações dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí indicam que o BC presente pode apresentar fontes e propriedades distintas.

Razões diagnósticas precisas dependem primariamente das origens únicas das fontes, ressaltando-se que enquanto razões podem assessorar na distinção entre fontes petrogênicas e de combustão, a diversidade de combustíveis e as condições específicas de queima dificultam a identificação dos tipos de aportes de combustão – biomassa *versus* combustíveis fósseis (Lima, 2004).

Outras análises (RMN, microscopia ótica, análises de IV, técnicas de caracterização isotópica do carbono, entre outras) são necessárias para compreender em detalhes as características do BC presente nos manguezais da Baía de Guanabara.

# 5.3.2.1. CORRELAÇÕES DE PEARSON ENTRE BC, OC E HPAS

Para investigar possíveis relações entre o material BC e não-BC (OC = TOC - BC) e os compostos HPAs, correlações de Pearson entre BC e OC e (i) HPAs individuais, (ii) somatório dos HPAs ( $\Sigma$  HPAs), (iii) somatório de HPAs pirogênicos ( $\Sigma$  Piro), e (iv) somatório dos HPAs alquilados ( $\Sigma$  Alq) foram determinados para as amostras de sedimentos dos 3 manguezais estudados.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) estão apresentados para os dados de cada manguezal, na forma de gráficos de barras permitindo uma visualização rápida e global dos dados (Figuras 5.5 – 5.7). Os valores completos para cada matriz de correlação estão apresentados no ANEXO C5 - 5.2 (Piedade – A, Nova Orleans – B e Suruí – C).



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

No manguezal de Piedade (Figura 5.5), ao contrário do observado nos outros manguezais, não foi encontrada qualquer tendência de correlação significativa (p < 0,05) entre o material BC e não-BC (OC), e os HPAs.

Este quadro pode indicar a presença de material BC em uma faixa do contínuo que não pode ser isolada pelo método de oxidação térmica, o qual detecta a fração fuligem 'soot' do contínuo de BC (Masiello, 2004). Os resultados encontrados para a correlação de regressão e para a razão 1,7DMPh/(2,6+1,7DMPh) podem apontar para uma importante fração de carvão '*charcoal*' do contínuo de BC, evidenciando um aporte de queima de biomassa.

Rockne *et al.* (2002) em seu estudo de avaliação da função da matéria orgânica no seqüestro de HPAs em uma região dominada por marisma no estuário New York/New Jersey não encontraram correlação entre a concentração de HPAs e BC. O autor sugere que a sorção de HPAs estaria associada aos detritos de plantas e não ao material BC, encontrando concentrações de HPAs cerca de 100 vezes superior na fração de baixa densidade do sedimento do que na fração de alta densidade correspondente.

Apesar de manguezais e marismas possuírem diferenças em muitos aspectos, dentre os quais, na quantidade e qualidade do material que pode

ser trocado em águas costeiras (Thom, 1979 *apud* (Hamacher, 2001)), é clara a importância dos detritos para ambos os ambientes.

Bucheli *et al.* (2004) não encontraram correlações significativas entre o material BC<sub>Térmico</sub> e os HPAs pesados em 23 solos, notificando a heterogeneidade do material BC presente e a falta de padronização metodológica para isolamento dos diferentes tipos de BC.

As correlações obtidas a partir do conjunto total de amostras do manguezal de Nova Orleans (n = 24, Figura 5.6) revelam uma forte tendência de sorção de HPAs com a fração BC, apresentando correlações significativas com a maioria dos HPAs individuais de origem de combustão.



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

Similarmente ao encontrado em Nova Orleans, as concentrações de BC nos sedimentos do manguezal de Suruí (n = 26, Figura 5.7) apresentaram correlações significativas com a maior parte dos HPAs individuais relacionados à origem pirogênica.

A principal diferença apresentada entre os 2 manguezais foi a correlação dos HPAs com a fração orgânica lábil (OC), que foi significativa apenas em Nova Orleans. A granulometria grosseira do bosque de Suruí dominada por areia (Farias, 2006), pode explicar este fato, não possibilitando o acúmulo de grande parte da matéria orgânica lábil.



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

A presença relevante de compostos HPAs de origem de queima nos manguezais estudados foi revelada por (Farias, 2006), que apontou a ocorrência de um *background* pirogênico associado a aportes petrogênicos de maior ou menor intensidade. Segundo a autora, o sinal petrogênico foi mais fortemente evidenciado no manguezal de Suruí, ambiente mais afetado pelo acidente de 2000 (somatório de HPAs de 88136  $\pm$  350959 ng g<sup>-1</sup>) que no bosque de mangue de Nova Orleans (somatório de HPAs de 737  $\pm$  1072 ng g<sup>-1</sup>).

Cabe ressaltar que a Baía de Guanabara é um ambiente costeiro impactado cronicamente por hidrocarbonetos (Hamacher, 1996; Lima, 1996; Consórcio de Universidades, 2000; UFRJ *et al.*, 2000; Loureiro *et al.*, 2001).

Observa-se que além dos HPAs de origem pirogênica, há uma tendência de interação do BC, com o somatório de HPAs alquilados e com muitos alquilados individuais nas amostras dos manguezais de Nova Orleans e Suruí (Figura 5.6 e Figura 5.7).

Esta interação (BC x alquilados) pode indicar a possibilidade de que, possuindo o BC grande atividade superficial, tenha acumulado os HPAs residuais do derrame de 2000 e os HPAs provenientes das fontes petrogênicas crônicas para a Baía de Guanabara. Além disso, pode sugerir a presença de compostos 'pré-combustão' sorvidos no material particulado emitido por motores de combustão da região. Emissões de fontes móveis (motores de automóveis e barcos) são um dos aportes principais de produtos de queima para regiões costeiras urbanizadas (Goldberg *et al.*, 1981; Benner *et al.*, 1989; Miguel *et al.*, 1998; Yunker *et al.*, 2002; Buckley *et al.*, 2004), liberando uma mistura de HPAs para diversos compartimentos: (i) HPAs inicialmente presentes no combustível (pré-combustão), (ii) HPAs formados durante a combustão, (iii) HPAs acumulados nos óleos lubrificantes, e (iv) HPAs acumulados no sistema de exaustão (Lima *et al.*, 2003).

A mesma origem para os compostos HPAs (pirogênicos) e (petrogênicos) está indicada na forte correlação encontrada entre estes 2 grupos de HPAs nos manguezais de Nova Orleans e Suruí, apresentada pelo gráfico (Figura 5.8) da relação entre o somatório de HPAs pirogênicos *versus* alquilados (derivados principalmente, de insumos petrogênicos).



Figura 5.8. Plotagem da concentração do somatório de HPAs alquilados ( $\Sigma$ Alq) *versus* concentração do somatório de HPAs pirogênicos ( $\Sigma$ Piro), encontrados nos manguezais de Nova Orleans (*A*) e Suruí (*B*). As concentrações de HPAs individuais foram disponibilizadas por Farias (2006).

Correlações altamente significativas ( $r^2 = 0,79$ ; p < 0,0001) entre BC<sub>Térmico</sub> e HPAs individuais foram encontradas por Oen *et al.* (2006) em sedimentos de 4 regiões de um estuário da Noruega. Contrariamente, o

116

autor encontrou  $r^2$  = 0,25 (p > 0,05) para as correlações entre OC e HPAs, sugerindo o domínio da sorção de HPAs pelo BC, que reduz a biodisponibilidade dos HPAs mais efetivamente que o OC.

Gustafsson *et al.* (1997) ao encontrarem dados de pireno correlacionados significativamente ao BC ( $r^2 = 0,78$ ) em sedimentos lacustres, concluíram uma alta influência das associações HPA-BC. Os autores sugerem que a fração BC deve ser inserida em critérios de qualidade de sedimento desenvolvidos por instituições internacionais como EPA.

A tendência de correlação significativa entre HPAs e BC<sub>Térmico</sub> para os dados dos manguezais de Nova Orleans e Suruí indica a importante função sorvente desta fração carbonácea para contaminantes hidrofóbicos nestes locais.

# 5.3.2.2. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

PCA é uma técnica estatística que transforma linearmente um grupo de variáveis experimentais múltiplas em um grupo substancialmente menor de componentes principais (Mitra *et al.*, 2002). As análises de componentes principais (PCA) foram executadas em programa STATISTICA 6.0, realizada grupando-se todos os resultados (n = 62) e usando-se os resultados para cada manguezal separadamente.

Os resultados da matriz não rotacionada de componentes para os 5 primeiros fatores da PCA para  $BC_{Térmico}$ ,  $OC_{Térmico}$  (= TOC -  $BC_{Térmico}$ ), carbono orgânico total (TOC) e HPAs estão apresentados no ANEXO C5 – 5.3.

A análise revelou dois fatores que são responsáveis por cerca de 50% da variância. O ANEXO C5 - 5.5 mostra que o fator 1 engloba as variáveis responsáveis por 35,8 % da variância e inclui: todas as frações orgânicas – carbono orgânico total (TOC), carbono orgânico lábil (OC) e carbono orgânico refratário (BC); e principalmente os compostos de HPAs parentais pesados (4, 5 e 6 anéis aromáticos). O fator 2 é responsável por apenas 13,5 % da variância total dos dados e agrega alguns HPAs leves de 2 e 3 anéis (C2N, Ace e F).



Figura 5.9. PCA do total de amostras - Projeção das variáveis no plano fatorial 1 e 2.

A projeção das variáveis no plano fatorial 1 e 2 (Figura 5.9) mostra a separação (salvo poucas exceções) entre a maioria dos compostos leves e alquilados (quadrantes a esquerda na Figura 5.9) e compostos parentais mais a matéria orgânica (quadrantes à direita na Figura 5.9), o que indica uma correlação entre as diferentes frações da matéria orgânica e os compostos de origem pirogênica. Os HPAs pesados estão fortemente correlacionados no fator 1.

Ao se projetar os resultados da distribuição dos casos (camadas sedimentares dos manguezais) no plano fatorial 1 e 2, observamos uma distinção geral entre os manguezais (Figura 5.10). Adicionalmente, a intensidade da influência dos fatores pode ser observada na Figura 5.11.

Os resultados (Figura 5.10) sugerem que (1) as amostras do manguezal de Piedade estão fortemente influenciadas pela presença de compostos de combustão e muito pouco pela presença de alquilados; (2) as amostras de Nova Orleans encontram-se espalhadas entre 1, 2 e 3, indicando a mistura de fontes para o local; e (3) as amostras de Suruí se espalham pelos quadrantes 1 e 2, porém é bem clara a influência dos compostos alquilados petrogênicos nas amostras presentes no quadrante 2.

A análise de componentes principais aplicada nas amostras sedimentares dos manguezais de Nova Orleans e Suruí corrobora os

resultados encontrados para as correlações individuais, que distinguem localmente as entradas de origem de compostos e confirmam a interação entre o material BC e a maioria dos compostos HPAs.



Figura 5.10. Representação das estações dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí (n = 62) no plano fatorial 1 e 2.



Figura 5.11. Representatividade dos fatores 1 e 2 nas diferentes estações.

### 5.4. CONCLUSÕES

Apesar da proximidade de localização dos manguezais, os resultados mostram que as fontes dos produtos de combustão para Piedade, Nova Orleans e Suruí são distintas. Os manguezais apresentam características oceanográficas, físicas e químicas diferentes em função da complexidade do sistema estuarino da Baía de Guanabara.

Em relação ao BC nos manguezais, se observou baixos valores de BC/TOC nos sedimentos quando comparado a outros ambientes no mundo, e este fato se deve, provavelmente, ao incremento de biomassa vegetal e animal que é transformada nestes ambientes (Schaeffer-Novelli, 1995; Hamacher, 2001), que gera um enriquecimento da fração orgânica lábil para o ecossistema.

A falta de correlação entre HPAs e BC no manguezal de Piedade demonstra que a fração fuligem (*'soot'*) pode não ser importante localmente para a interação com HPAs. Isto porque na região a combustão de madeira pode ser a fonte primordial dos aromáticos pirogênicos, os quais estariam associados, então, à fração de carvão que não é quantificada pela metodologia térmica.

Por outro lado, as correlações encontradas entre BC e HPAs pirogênicos (correlações de Pearson e PCA) nos manguezais de Nova Orleans e Suruí demonstram que o transporte atmosférico favorece o aporte de material derivado da combustão de combustíveis para estas regiões. Em relação ao HPAs petrogênicos há a possibilidade que o BC, por apresentar grande atividade superficial, possa acumular HPAs residuais do derrame de 2000, das fontes petrogênicas crônicas e das emissões de motores de combustão.

Os resultados ressaltam a importância do BC no controle da reatividade e biodisponibilidade dos HPAs de origem pirogênica. Assim, é aconselhável considerar-se a fração BC em estudos ambientais de avaliação de risco à biota.

Análises adicionais (difração de Raio-X, RMN, microscopia eletrônica) são necessárias para caracterizar os produtos de combustão que são introduzidos nos diversos ambientes da Baía de Guanabara.

## **AGRADECIMENTOS**

Nossos sinceros agradecimentos à Dr. Cássia de Oliveira Farias (LABMAM – PUC-Rio) pela assistência e por disponibilizar amostras e os dados de HPAs e TOC para a realização deste trabalho.

# 5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen-King, R. M.; Grathwohl, P. & Ball, W. P.; New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25: 985-1016, 2002.

Benner, B. A.; Gordon, G. E. & Wise, S. A.; Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1269-1278, 1989.

Benner, B. A.; Wise, S. A.; Currie, L. A.; Klouda, G. A.; Klinedinst, D. A.; Zweidinger, R. B.; Stevens, R. & Lewis, C.; **Distinguishing the Contributions of Residential Wood Combustion and Mobile Source Emissions Using Relative Concentrations of Dimethylphemanthrene Isomers**. 29: 2382-2389, 1995.

Braida, W. J.; White, J. C.; Ferrandino, F. J. & Pignatello, J. J.; Effect of Solute Concentration on Sorption of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil: Uptake Rates. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2765-2772, 2001.

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

Bucheli, T. D. & Gustafsson, O.; Quantification of the Soot-Water Distribution Coefficient of PAHs Provides Mechanistic Basis for Enhanced Sorption Observations. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 5144-5151, 2000.

Buckley, D. R.; Rockne, K. J.; Li, A. & Mills, W. J.; Soot Deposition in the Great Lakes: Implications for Semi-Volatile Hydrophobic Organic Pollutant Deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1732-1739, 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.

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

Cornelissen, G.; Kukulska, Z.; Kalaitzidis, S.; Christanis, K. & Gustafsson, O.; Relations between Environmental Black Carbon Sorption and Geochemical Sorbent Characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3632-3640, 2004.

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.

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.

Goldberg, E. D.; Hodge, V. F.; Griffin, J. J.; Koide, M. & Edgington, D. N.; **Impact of Fossil Fuel Combustion on the Sediments of Lake Michigan**. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 466, 1981.

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 Católida do Rio de Janeiro.

Hamacher, C.; Fluxo de materiais entre manguezais e áreas costeiras adjacentes: Guaratiba, Rio de Janeiro, Brasil. Rio de Janeiro, 161, 2001. Tese de Doutorado - Departamento de Química, PUC-Rio.

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

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.; 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.; 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 os 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.

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.

McGroddy, S. E. & Farrington, J. W.; Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1542-1550, 1995.

Miguel, A.; Kirchstetter, T. M. & Harley, R.; **On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles**. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 450-455, 1998.

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.

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 Aromaic Hydrocarbons in the Aquatic Environment - Sources, Fates and Biological Effects. *Applied Science Publishers*. London, 262p, 1979.

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, Pontifíca 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.

Persson, N. J.; Gustafsson, O.; Bucheli, T. D.; Ishad, R.; Naes, K. & Broman, D.; Soot-Carbon Influenced Distribution of PCDD/Fs in the Marine Environment of the Grenlandsfjords, Norway. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4968-4974, 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.

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

Simpson, M. J.; Chefetz, B.; Deshmukh, A. P. & Hatcher, P. G.; Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida. *Marine Environmental Research*, 59(2): 139-163, 2005.

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

UFRJ; UERJ; PUC; UFF & PETROBRÁS; Caracterização preliminar do impacto do vazamento acidental de óleo ocorrido em 18/01/2000 na Baía de Guanabara. *Relatório apresentado ao IBAMA*. 51p, 2000.

Wakeham, S. G.; Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, 53: 187-205, 1996.

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