6. SORÇÃO AO BC: IMPLICAÇÕES NA DISPONIBILIDADE DE HPAS (PIRENO) NOS MANGUEZAIS DA BAÍA DE GUANABARA

6.1. INTRODUÇÃO

A sorção de compostos químicos é um processo ambiental importante que controla o destino e os riscos ecotoxicológicos de contaminantes nos corpos sedimentares (Cornelissen *et al.*, 2005; Cornelissen *et al.*, 2005).

As interações químicas de contaminantes orgânicos com solos e sedimentos podem resultar em fortes ligações e, conseqüentemente, lentas taxas de liberação, as quais afetam significantemente a remediação e a incerteza dos critérios de qualidade ambiental (Luthy *et al.*, 1997).

A sorção é a base da maioria dos processos químicos de superfície, que influencia a distribuição das substâncias entre as fases aquosa e particulada e afeta o transporte de materiais através dos vários reservatórios da Terra. A afinidade do soluto com uma superfície regula o tempo de residência, as concentrações residuais e o destino final dos compostos (Stumm & Morgan, 1996).

Em 1968 foi proposto que a matéria orgânica seria o principal fator controlador da sorção de compostos orgânicos em sedimentos. Mais tarde (1979, 1980) sugeriu-se normalizar os coeficientes de distribuição água-sedimento para o teor de carbono orgânico total do geosorvente (f_{OC} , $kg_{OC}/kg_{sólido}$), com a definição de uma nova variável – K_{OC} (L/kg_{OC}) (Karickhoff *et al.*, 1979).

A partição dos compostos químicos entre as fases aquosa e sólida seria governada por isotermas lineares, desorção reversível e nenhuma competição com outros materiais. A curva da isoterma (interceptada no zero) ou o coeficiente de distribuição sólido-água (K_d, L/kg) é igual a razão entre as concentrações sorvida (Cs, μ g/kg) e dissolvida (C_{dis}, μ g/L): K_d = Cs/C_{dis} (Karickhoff *et al.*, 1979; Karickhoff & Morris, 1985). Contudo, após 1985, estudos indicavam que a sorção natural não se ajustava as propriedades homogêneas de solos e sedimentos, com a observação experimental de isotermas não-lineares, elevados coeficientes de distribuição carbono orgânico-água (K_{TOC}), e fatores de acumulação biota-sedimento variáveis (Weber *et al.*, 2001; Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006).

Neste contexto, pesquisas mostram que a sorção de contaminantes orgânicos sedimentos naturais não segue consistentemente os modelos de sorção preditos (f_{TOC} K_{TOC}), que considera que a matéria orgânica é homogênea (Weber *et al.*, 2001).

Novos estudos sugerem que os produtos derivados de combustão (BC) podem ser responsáveis pela observação de isotermas não-lineares de compostos químicos hidrofóbicos no ambiente, similarmente à adsorção ao carbono ativado (Xia & Ball, 1999; Accardi-Dey & Gschwend, 2002; Allen-King et al., 2002; Lohmann et al., 2005). A fase adicional de sorção BC é inserida no modelo pela equação: $K_d = f_{OC}K_{OC} + f_{BC}K_{BC}C_{dis}^{n-1}$ (Bucheli & Gustafsson, 2000).

A sorção de compostos planares (HPAs, bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos, bifenilas ésteres e pesticidas não-polares) é fortemente influenciada pela presença de materiais BC. Há um incremento de sorção de 10-1000 vezes maior que a sorção sobre os compostos orgânicos mais leves (como substâncias húmicas), que fornece à fração BC uma função importante nos processos ambientais de sorção (Gustafsson *et al.*, 1997; Accardi-Dey *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005).

Os processos de sorção limitam a degradação de poluentes e influenciam as taxas e a extensão em que a bioacumulação ocorre (Accardi-Dey *et al.*, 2002). Compostos químicos tóxicos não-biodegradáveis persistem em sedimentos e água intersticial e tendem a se bioacumular na biota bentônica, entrando na teia trófica. O monitoramento deste processo pode ser realizado através do estabelecimento do fator de bioacumulação biota-sedimento (BSAF, em unidade de $\mu g/g_{lipídio}/\mu g/g_{TOC.}$) (Accardi-Dey & Gschwend, 2003).

O uso das razões BSAF (expressas por $C_{biota}/f_{lip} / C_{sed}/f_{TOC}$) se baseia no pressuposto que existe equilíbrio entre os lipídios da biota e o geosorvente. Porém, pesquisas mostram que os valores de BSAF menores do que o esperado (< 1) podem estar relacionados à presença de material BC (Thorsen *et al.*, 2004; Moermond *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006).

Assim, propõe-se que BC e OC (= TOC – BC) agem em paralelo para sorver compostos orgânicos da água (Gustafsson *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 1999; Accardi-Dey *et al.*, 2002).

Neste estudo, é sugerido que os mecanismos de *absorção* na matéria orgânica lábil (OC), e a *adsorção* no material condensado derivado de combustão (BC) agem em paralelo para sorver HPAs nos sedimentos dos manguezais da Baía de Guanabara. O principal objetivo é inferir na influência da presença do BC na sorção global de HPAs, em que as contribuições de f_{OC} K_{OC} e f_{BC} K_{BC} C_wⁿ⁻¹ na sorção global de um HPA representativo (no caso, pireno) foram avaliadas.

6.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

6.2.1. 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.

6.2.2. METODOLOGIAS DE ANÁLISE

A coleta de testemunhos sedimentares foi realizada em outubro de 2004 e foram seccionados em laboratório por (Nudi, 2005). As camadas 0-28 cm das estações próximas à franja dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a) foram reservadas para serem analisadas nesta dissertação. A identificação das amostras está apresentada na Tabela 6.1.

Manguezal	Estação	Profundidade (cm)	Código Amostra
Piedade	1	0-28	P1-a
Nova Orleans	1	0-28	N1-a
Suruí	1	0-28	S1-a

Tabela 6.1. Identificação das amostras de sedimento (camadas sedimentares de 0-28 cm nas estações de franja dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí; n = 3).

6.2.2.1. DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO (BC)

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

6.2.2.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

A determinação de TOC nas amostras de sedimento foi realizada por (Nudi, 2005). 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).

6.2.2.3. EXPERIMENTO DE SORÇÃO COM PIRENO

Os experimentos de sorção foram conduzidos em frascos de vidro de 40 mL contendo sedimentos tratatos por oxidação térmica (375 °C, 24 h) e sedimento não-tratado (5 mg e 10 mg) fortificados com concentração inicial de pireno de 10 μ gL⁻¹ e o experimento de sorção seguiu o proposto por Accardi-Dey *et al.* (2002); Accardi-Dey (2003). As amostras utilizadas neste experimento foram retiradas das camadas superiores das estações de franja dos manguezais do estudo: P1a (0-28 cm); N1a (0-28cm); e S1a (0-28cm). Os experimentos foram conduzidos em triplicata. O sumário de experimento (volumes, concentrações, massas utilizadas) está no ANEXO C6 – A6.1.

A Figura 6.1 apresenta esquematicamente o experimento de sorção realizado para monitorar as concentrações de pireno. Cada experimento inclui 3 frascos:

• (1) frasco controle 1: contendo somente água Milli-Q e concentração inicial de pireno,

- (2) frasco controle 2: contendo somente água Milli-Q e sedimento, e
- (3) frasco experimental: contendo água Milli-Q, sedimento e concentração inicial de pireno.



Figura 6.1. Esquema do experimento de sorção.

Os frascos foram fechados com tampas de teflon e agitados a 90 rpm e 20 °C (mesa agitadora Tecnal, modelo TE-140) por um período de incubação de 31 dias. Todas as amostras foram protegidas da luz para evitar a fotodegradação do pireno.

Após a incubação, as amostras foram reservadas para decantação das partículas (2 dias). A amostragem do sobrenadante foi realizada com pipetas

Pasteur e a solução foi transferida para tubos de vidro para determinação da concentração de pireno através de fluorescência (espectrofluorímetro de luminescência Perkin Elmer LS55B).

As determinações de pireno por fluorescência nas soluções amostrais foram feitas nos comprimentos de onda de λ_{exc} (excitação) = 330 nm e λ_{em} (emissão) = 379 nm. Os sinais de fluorescência foram quantificados por uma varredura de $\Delta\lambda$ = 150 nm. As concentrações foram determinadas nas soluções através de curva de calibração (concentrações de pireno entre 0,5 μ gL⁻¹ e 40 μ gL⁻¹; r² = 0,998, ANEXO C6 – A6.2). Os valores de fluorescência dos brancos de análise (água Milli-Q) foram descontados das determinações.

As perdas de pireno ocorridas ao longo do experimento (frasco controle 1: água + pireno) foram de 2,58 % \pm 0,98 % (n = 6) da concentração inicial. Os sinais de *background* do frasco controle 2 (sedimento + água) foram subtraídos dos sinais de pireno dos frascos experimentais 3 (sedimento + água + pireno) – ver em Figura 6.1.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. TEORES DE BC E OC

As frações orgânicas refratária (BC) e lábil (OC) foram determinadas nas amostras de sedimento. Os teores de carbono negro (BC), carbono orgânico lábil (OC = TOC – BC) e %BC/TOC nas camadas de 0-28 cm dos sedimentos dos manguezais estão apresentados na Tabela 6.2.

Os teores de OC nas camadas de 0-28 cm foram de 6,55 %p.s. no manguezal de Piedade, 6,44 % em Nova Orleans e substancialmente menor (0,89 %p.s.) no bosque de mangue de Suruí. Os teores de BC nos 3 manguezais variou entre 0,11 %p.s. e 0,21 %p.s., com maior importância no TOC no manguezal de Suruí (%BC/TOC = 10,94).

Tabela 6.2. Teores de nitrogênio residual ($N_{Residual}$) e carbono negro (BC) determinados por oxidação térmica, carbono orgânico lábil (OC = TOC^a – BC) e %BC/TOC nos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí.

Amostra	N _{Residual} (%p.s.)	BC (%p.s.)	OC (%p.s.)	%BC/TOC
P1 (0-28 cm)	0,03	0,21	6,55	3,16
N1 (0-28 cm)	0,02	0,17	6,44	2,56
S1 (0-28 cm)	< 0,01	0,11	0,89	10,94

^a As determinações de carbono orgânico total (TOC) nas amostras foram realizadas por Nudi (2005).

6.3.2. SORÇÃO DE PIRENO: DISCUSSÃO DA INFLUÊNCIA DE OC E BC COMO SORVENTES EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS

Para calcular o coeficiente de partição experimental do pireno após o equilíbrio com as amostras de sedimento (K_d , L/kg_{sed}), foi utilizado a equação, proposta por (Accardi-Dey, 2003):

$$K_d = \frac{(1 - f_{pd})}{f_{pd}r_{s-a}}$$
, (Eq. 1)

onde f_{pd} é a fração restante de pireno dissolvido após o equilíbrio e r_{s-a} é a razão de sedimento-água (kg_{sed}/L). As massas de sedimento e concentrações de pireno utilizadas neste estudo seguiram as otimizadas pelos autores e estão apresentadas no ANEXO C6 – A6.1.

As diminuições das concentrações respectivas de pireno dissolvido nos frascos experimentais (n = 3) com sedimentos tratados (oxidação térmica a 375 °C por 24 h) e não-tratados das camadas sedimentares de 0-28 cm foram de $85,6 \pm 2,8$ % no manguezal de Piedade; $90,5 \pm 0,9$ % em Nova Orleans; e $84,3 \pm 2,4$ % em Suruí (ANEXO C6 – A6.1). Os valores das perdas de pireno nos experimentos de sorção com os sedimentos dos manguezais avaliados foram próximos aos encontrados por outros estudos realizados em ambientes sedimentares.

Accardi-Dey *et al.* (2002) encontraram uma perda superior a 80 % de pireno adicionado em um experimento de sorção com sedimentos estuarinos de Boston. Cornelissen *et al.*, (2004) estudaram as isotermas de sorção do d₁₀-fenantreno ao BC de 5 sedimentos da Finlândia, e deduziram

que o BC foi responsável por 49-85 % da sorção total, na concentração de 1 ngL⁻¹ do HPA adicionado.

Os coeficientes de partição de pireno nos experimentos (K_{d-exp}) dos sedimentos tratados por oxidação térmica e não-tratados foram (Tabela 6.3):

- Manguezal de Piedade: $logK_{d-exp}$ (sedimentos tratados) = 4,46 ± 0,15 e $logK_{d-exp}$ (não-tratados) = 4,48 ± 0,08;

- Manguezal de Nova Orleans: $logK_{d-exp}$ (sedimentos tratados) = 4,64 ± 0,05 e $logK_{d-exp}$ (não-tratados) = 4,67 ± 0,04; e

- Manguezal de Suruí: logK_{d-exp} (sedimentos tratados) = 4,43 \pm 0,06 e logK_{d-exp} (não-tratados) = 4,40 \pm 0,03.

Tabela 6.3. Valores de coeficiente de distribuição determinados pelo experimento de sorção com pireno (Kd experimental ou Kd_{exp}) nas camadas de sedimento de 0-28 cm dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a) para sedimentos tratados (375 °C por 24 h) e não-tratados.

	Réplica	$\log \mathrm{Kd}_{\mathrm{exp}}$
P1-a (sed tratado)	1	4,63
P1-a (sed tratado)	2	4,40
P1-a (sed tratado)	3	4,34
P1-a (sed não tratado)	1	4,46
P1-a (sed não tratado)	2	4,57
P1-a (sed não tratado)	3	4,42
N1-a (sed tratado)	1	4,59
N1-a (sed tratado)	2	4,68
N1-a (sed tratado)	3	4,66
N1-a (sed não tratado)	1	4,63
N1-a (sed não tratado)	2	4,70
N1-a (sed não tratado)	3	4,67
S1-a (sed tratado)	1	4,36
S1-a (sed tratado)	2	4,48
S1-a (sed tratado)	3	4,45
S1-a (sed não tratado)	1	4,41
S1-a (sed não tratado)	2	4,36
S1-a (sed não tratado)	3	4,42



Figura 6.2. Gráfico do tipo caixa representando média (símbolo) \pm desvio padrão (linhas) das intensidades de fluorescência corrigidas (descontando os resultados do controle 2) para pireno nos sedimentos tratados (375 °C por 24 h, quadrados fechados) e não tratados (círculos fechados) dos manguezais de Piedade (P), Nova Orleans (N) e Suruí (S).

Verifica-se que os valores de K_{d-exp} foram bastante próximos entre os sedimentos tratados e não-tratados (Tabela 6.3, Figura 6.2). Este resultado sugere que a fração BC contribui fortemente na sorção global de pireno nos sedimentos dos manguezais. A similaridade entre os 2 grupos (tratados e não-tratados) foi confirmada pela correlação significativa de Pearson (p < 0,05).

6.3.2.1. SORÇÃO À FRAÇÃO OC

Os valores convencionais teóricos de K_d dos sedimentos não-tratados (camadas sedimentares de 0-28 cm) são preditos pela equação 2 (Karickhoff *et al.*, 1979; Karickhoff *et al.*, 1985; Luthy *et al.*, 1997) e estão apresentados na Tabela 6.4.

$K_{d-conv.} = f_{OC}K_{OC}$ (Eq. 2)

Observa-se que os valores convencionais de K_d (Eq. 2) são inferiores aos encontrados experimentalmente (K_{d-exp}) nas diferentes amostras. Os valores experimentais de K_{OC} ($K_{OC-exp.}$) também foram muito superiores aos convencionais ($K_{OC-conv.}$), preditos pela equação 2 (Tabela 6.4).

Tabela 6.4. Sumário dos resultados de K_d experimentais (K_{d-exp} , Eq. 1) e convencionais (K_{d-conv} , Eq. 2) para os sedimentos não-tratados dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a).

	f _{oc} ^a	f _{BC} ^b	log <i>K_{oc} ^c</i> (L/kg _{sed})	log <i>K_{d-conv.} ^d</i> (L/kg _{sed})	log <i>K_{d-exp} ^e</i> (L/kg _{sed})	log <i>K_{OC-exp} ^e</i> (L/kg _{sed})
P1-a	0,068	0,002		3,6	4,46 ± 0,06	5,63 ± 0,15
N1-a	0,066	0,002	4,7	3,6	4,66 ± 0,03	5,84 ± 0,05
S1-a	0,010	0,001		2,7	4,39 ± 0,03	6,39 ± 0,06

^a fração de carbono orgânico total. Referência: Nudi (2005).

^b fração de carbono negro.

^c coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico total ($\log K_{OC} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$), Referências:Karickhoff *et al.* (1979); Karickhoff *et al.* (1985), utilizando $K_{OW} = 5,2$ Irwin (1997); EPA (2000).

^d coeficiente de partição sólido-água, (Eq. 2). Referências: Karickhoff *et al.* (1979); Karickhoff *et al.* (1985).

^e valores experimentais (n = 3).

Esta discrepância pode estar relacionada à presença de HPAs de origem de petróleo, que contribui para aumentar o valor aparente de K_{OC} (Accardi-Dey, 2003). Os manguezais em estudo tem níveis de concentração do somatório de HPAs (38 HPAs individuais) conhecidamente distintas (Nudi, 2005; Farias, 2006).

Nudi (2005) determinou as concentrações do somatório de HPAs na camada 0-28 cm, em que encontrou na estação de franja do manguezal de Piedade, na coleta de outubro de 2004, as menores concentrações (792 µg kg⁻¹), seguido do bosque de Nova Orleans (924 µg kg⁻¹). O manguezal de Suruí foi severamente atingido pelo derramamento de óleo (MF380) ocorrido em 2000 (UFRJ *et al.*, 2000; Soares *et al.*, 2006), apresentando as maiores concentrações para o somatório de HPAs (23540 µg kg⁻¹).

Como as frações de OC são similares nos manguezais de Piedade e Nova Orleans (Tabela 6.4); é possível que a presença de produtos petrogênicos no manguezal de Nova Orleans seja responsável pelo incremento aparente dos valores de K_d, uma vez que em Piedade, a fonte de HPAs dominante é pirolítica (Nudi, 2005; Farias, 2006).

Além disso, a significativa presença de óleo do derramamento de 2000 nos sedimentos do manguezal de Suruí (Farias, 2006) exibe uma situação de não-equilíbrio entre as fases sedimento-água. Esta situação se relaciona à elevada discrepância encontrada entre os entre os valores de K_d , K_{OC} (Tabela 6.4).

6.3.2.2. SORÇÃO À FRAÇÃO BC

Pesquisas recentes têm demonstrado que sedimentos contém, no mínimo, 2 frações de carbono reduzidos: (1) fração de carbono orgânico biogênico/diagenético (OC), e (2) fração de carbono negro derivado de combustão (BC) (Gustafsson et al., 1997; Gustafsson & Gschwend, 1998; Gelinas et al., 2001; Accardi-Dey et al., 2002; Mitra et al., 2002).

Estas frações podem agir como sorventes de compostos orgânicos hidrofóbicos, como HPAs. Assim, à sorção do pireno nos sedimentos dos manguezais em estudo deve seguir o modelo do coeficiente de partição K_d modificado (K_{d-mod}), que considera tanto a *absorção* do OC quanto a *adsorção* da fase adicional, que é expressa pela equação 3 (Bucheli *et al.*, 2000).

 $K_{d-mod} = f_{OC}K_{OC} + f_{BC}K_{BC}C_{dis}^{n-1} (Eq. 3)$

O termo de adsorção é produto da fração BC (f_{BC}), o coeficiente de partição normalizado para BC (K_{BC}) e uma função da concentração dissolvida (C_{dis}), em que n é o expoente de Freundlich (coeficiente de não-linearidade) (Bucheli *et al.*, 2000).

Vários estudos revelam que os dados de sorção se ajustam melhor à modelos não-lineares ($r^2 = 0.95$) do que à modelos lineares ($r^2 = 0.88$). A equação de Freundlich é a mais universalmente utilizada para descrever os dados de sorção para um múltiplo domínio (Lohmann *et al.*, 2005; Moermond *et al.*, 2005).

Como TOC = OC + BC, presume-se que a sorção no OC é linear, com n = 1 e a sorção no BC pode ser altamente não-linear, com n variando entre 0,6-0,8 para diversos contaminantes hidrofóbicos (Yong & W eber, 1995; Huang et al., 1997; Huang & W eber, 1998; Weber et al., 1999; Xia et al., 1999; Braida et al., 2001; Johnson et al., 2001; Allen-King et al., 2002; Accardi-Dey et al., 2003; Huang et al., 2003; Cornelissen et al., 2004; Cornelissen & Gustafsson, 2004; Cornelissen & Gustafsson, 2005; Cornelissen & Gustafsson, 2006). Valores de expoentes de Freundlich (n) entre 0,6 e 0,8 são encontrados na literatura para HPAs (Accardi-Dey, 2003; Cornelissen *et al.*, 2004; Cornelissen *et al.*, 2005; Koelmans *et al.*, 2006). Para calcular os valores de K_d de pireno com o modelo modificado (inserção de BC) nos sedimentos dos manguezais avaliados, foi utilizado o valor médio de coeficiente de Freundlich (n = 0,7).

Estudos apresentam valores de K_{BC} derivados de isotermas de sorção de HPAs no material-BC (materiais de referência de fuligem de diesel, carvão ativado, carvão mineral, etc) e amostras naturais (sedimentos, material particulado). Na literatura, resultados revelam valores de K_{BC} entre $10^{4,6}$ e $10^{6,8}$ nas isotermas para a sorção do fenantreno em diferentes tipos de material (Jonker & Koelmans, 2002; Jonker & Koelmans, 2002; Accardi-Dey et al., 2003; Cornelissen et al., 2004; Cornelissen et al., 2004); e valores de K_{BC} variando entre $10^{6,3}$ e $10^{6,6}$ para a sorção de pireno (Accardi-Dey *et al.*, 2002; Bucheli *et al.*, 2004).

Neste estudo, utilizou-se o valor médio do coeficiente de distribuição normalizado para BC (K_{BC}) encontrado na literatura para pireno de $10^{6.45}$, determinado experimentalmente em sedimentos. Os resultados dos sedimentos dos 3 manguezais avaliados estão apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5. Sumário dos resultados de K_d experimentais (K_{d-exp}, Eq. 1), convencionais (K_{d-conv}, Eq. 2) e modificados (K_{d-mod}, Eq. 3) para os sedimentos não-tratados (n = 3) dos manguezais de Piedade (P1-a), Nova Orleans (N1-a) e Suruí (S1-a).

	logK _{d-exp} ^a	log <i>K_{BC} ^b</i>	logK _{d-conv.} ^c	logK _{d-mod} ^d
	(L/kg _{sed})	(L/kg _{sed})	(L/kg _{sed})	(L/kg _{sed})
P1-a	4,46 ± 0,06		3,6	4,1
N1-a	4,66 ± 0,03	6,4	3,6	4,0
S1-a	4,39 ± 0,03		2,7	3,7

^a valores experimentais.

^{*b*} coeficiente de partição normalizado para carbono negro. Referências: Accardi-Dey *et al.* (2002) = $10^{6,3}$ e Bucheli *et al.* (2004) = $10^{6,6}$.

^c coeficiente de partição sólido-água convencional (Eq. 2). Referências: Karickhoff *et al.* (1979); Karickhoff *et al.* (1985).

^d coeficiente de partição sólido-água modificado (Eq. 3). Referência: Bucheli et al. (2000).

Nota-se que a discrepância entre os coeficientes de partição de pireno experimentais (K_{d-exp}) e os valores do modelo modificado (com a contribuição de BC, K_{d-mod}) é expressivamente menor que a diferença entre os valores de K_{d-exp} e os valores do modelo convencional (K_{d-conv}) (Tabela 6.5).

Como anteriormente mencionado, o manguezal de Suruí apresenta altas concentrações de HPAs petrogênicos 'in situ' oriundos de um derramamento de óleo ocorrido em 2000 (Nudi, 2005; Farias, 2006), sendo esta situação de não-equilíbrio revelada na grande discrepância encontrada entre os valores de K_{d-mod} e K_{d-exp} na amostra S1-a (Tabela 6.5).

Por outro lado, a variabilidade dos resultados entre K_{d-exp} e K_{d-mod} nos manguezais de Piedade (0,36 unidades logarítimas) e Nova Orleans (0,66 unidades logarítimas) foi relativamente baixa. Estes resultados confirmam a importância da contribuição da fração BC na sorção global de HPAs nos sedimentos dos manguezais avaliados, em que os dados experimentais adquiridos pela incubação com pireno se ajustaram melhor ao modelo modificado (Eq. 3) que ao convencional (Eq. 2).

Na revisão da literatura realizada por Koelmans *et al.* (2006), os autores revelaram o eficiente ajuste ao modelo modificado para contaminantes HPAs ($r^2 = 0,79$) e para PCBs ($r^2 = 0,89$).

Diversas pesquisas de experimentos de sorção revelam a eficiente sorção de contaminantes no material BC. Jonker *et al.* (2002) realizaram um extenso estudo de sorção de HPAs e bifenilas policloradas com 5 diferentes tipos de materiais BC (n = 236), em que os resultados apresentaram altos coeficientes de partição, com a sorção de HPAs 1000 vezes mais forte que na matéria orgânica natural lábil. Nguyen *et al.* (2004) apontaram para um incremento de 10-20 vezes na sorção ao BC quando comparado ao OC.

Devido aos resultados encontrados, é esperado que a fração BC tenha uma função importante na variação da bioacumulação de HPAs nos sedimentos avaliados. A importância do BC na disponibilidade de HPAs será discutida na seção seguinte.

Nudi *et al.* (2006) determinaram os fatores de acumulação biotasedimento (BSAF) para 38 HPAs individuais utilizando caranguejos *Ucides cordatus* nos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí, pela equação tradicional: $BSAF_{Trad} = \frac{C_{biota}/f_{lip}}{C_{sed}/f_{OC}}$, onde *C* é a concentração do composto na biota e no sedimento (µg kg⁻¹), f_{lip} é a fração lipídica na biota e f_{OC} é a fração de carbono orgânico total no sedimento (Thorsen *et al.*, 2004).

Nudi *et al.* (2006) verificaram BSAF para HPAs petrogênicos (compostos alquilados e DBT) maiores que para os pirolíticos, indicando que os HPAs provenientes do óleo estão mais biodisponíveis para assimilação dos caranguejos que os de origem de queima nos manguezais de Nova Orleans e Suruí. A presença de compostos petrogênicos aportados pelo derramamento do óleo MF380 em 2000 pode explicar as altas disponibilidade de HPAs petrogênicos para a biota, principalmente no manguezal de Suruí.

Moermond *et al.* (2005) pesquisaram a biodisponibilidade de HPAs e PCBs em bivalves, e considerou que a distribuição destes compostos entre sedimento e água é determinado tanto pela fração OC quanto BC.

A fração BC nos sedimentos destes manguezais pode ser responsável pelo decréscimo da biodisponibilidade de HPAs. A ausência de acumulação para a grande parte dos HPAs pirolíticos (valores de BSAF tradicionais < 1, Nudi *et al.*, 2006) pode estar relacionada à presença desta fase de sorção adicional (Gustafsson *et al.*, 1997; Thorsen *et al.*, 2004; Moermond *et al.*, 2005).

Os resultados apresentados podem indicar a importância do BC como regulador da disponibilidade de HPAs, sendo necessário um estudo mais detalhado do processo de sorção no material BC de sedimentos.

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos à Dr^a. Adriana Nudi (LABMAM – PUC-Rio) pela assistência e por disponibilizar amostras e dados de HPAs e TOC, e ao Prof. Dr. Ricardo Aucélio (PUC-Rio) pela utilização do espectrofluorímetro de luminescência Perkin Elmer LS55B.

6.4. CONCLUSÕES

A avaliação do experimento de sorção com um HPA representativo – pireno em sedimentos tratados (queimados a 375 °C por 24 h) e nãotratados, com o melhor ajuste dos dados ao modelo modificado de K_d, com inserção da fase condensada BC (K_{d-mod} = $f_{OC}K_{OC} + f_{BC}K_{BC}C_{dis}^{n-1}$) indicou a importância da contribuição da fração BC para a sorção global de compostos HPAs nos sedimentos dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí.

Os resultados de BSAF de HPAs e caranguejos nos sedimentos dos manguezais avaliados revelam que HPAs de origem petrogênica são mais disponíveis para assimilação da biota que os de origem pirogênica (Nudi *et al.*, 2006) e a baixa disponibilidade de HPAs pirogênicos pode indicar a presença do material BC nos sedimentos em estudo. Além disso, sugere-se que os compostos originados de óleo são menos sujeitos à modificação da disponibilidade em função da presença do BC, do que aqueles que já penetram no ambiente associados a esta fase condensada (Lima *et al.*, 2003; Thorsen *et al.*, 2004).

Assim, sugere-se que a sorção de HPAs dos sedimentos dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí é um somatório da absorção na fração orgânica lábil (OC) e adsorção na fração BC derivada de combustão. A adsorção do BC pode explicar as observações das altas concentrações sorvidas e os altos valores de K_d experimentais para HPAs.

Por fim, mais experimentos de sorção são indispensáveis para compreender o destino dos HPAs no ambiente. Além disso, a realização de estudos experimentais detalhados de sorção de HPAs e outros contaminantes hidrofóbicos em sedimentos de ambientes costeiros tropicais para otimização de valores precisos de K_{BC} e n são necessários.

6.5. 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.

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

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.

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.

Cornelissen, G.; Elmquist, M.; Groth, I. & Gustafsson, O.; Effect of Sorbate Planarity on Environmental Black Carbon Sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3574-3580, 2004.

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. & Gustafsson, O.; Importance of Unburned Coal Carbon, Black Carbon, and Amorphous Organic Carbon to Phenanthrene Sorption in Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 764-769, 2005. Cornelissen, G. & Gustafsson, O.; Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental Black carbon. *Environmental Pollution*, 141(3): 526-531, 2006.

Cornelissen, G.; Haftka, J.; Parsons, J. & Gustafsson, O.; **Sorption to Black Carbon of Organic Compounds with Varying Polarity and Planarity**. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3688-3694, 2005.

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.

Gelinas, 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.

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

Huang, W. & W eber, W. J. (1998). A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 11. Slow Concentration-Dependent Sorption Rates. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3549-3555.

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

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

Johnson, M.; Huang, W. & W eber, W. J. (2001). A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 13. Simulated Diagenesis of Natural Sediment Organic Matter and Its Impact on Sorption/Desorption Equilibria. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1680-1687.

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.

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.

Karickhoff, S. W.; Brown, D. S. & Scott, T. A.; **Sorption of hydrophobic** pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13: 241-248, 1979.

Karickhoff, S. W. & Morris, K. R.; **Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions**. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4: 469-479, 1985.

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.

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

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

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

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

Nguyen, T.; Sabbah, I. & Ball, W. P.; Sorption Nonlinearity for Organic Contaminants with Diesel Soot: Method Development and Isotherm Interpretation. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3595-3603, 2004.

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.

Nudi, A. H.; de Luca Rebello Wagener, A.; Francioni, E.; de Lemos Scofield, A.; Sette, C. B. & Veiga, A.; Validation of Ucides cordatus as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. *Environment International*, In Press, Corrected Proof, 2006.

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.

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

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

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.

Weber, W. J.; Huang, W. & LeBoeuf, E. J.; **Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants.** *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 151: 167–179, 1999.

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

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

Yong, T. M. & Weber, W. J.; A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 92-97, 1995.