



**Cristiane Ribeiro Mauad**

**Variações Geocronológicas de Carbono Negro e HPAs na Baía de Guanabara como Indicadores de Fontes de Combustão**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Angela de Luca Rebello Wagener

Rio de Janeiro  
março de 2010



**Cristiane Ribeiro Mauad**

**Variações Geocronológicas de Carbono Negro  
e HPAs na Baía de Guanabara como  
Indicadores de Fontes de Combustão**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Química da Puc-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof.<sup>a</sup> Angela de Luca Rebello Wagener**

Orientadora – Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Cássia de Oliveira Farias**

Co-orientadora – Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Renato da Silva Carreira**

Departamento de Oceanografia e Hidrologia – UERJ

**Prof. Arthur de Lemos Scofield**

(Sem vínculo)

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de março de 2010

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial de trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador

### **Cristiane Ribeiro Mauad**

Graduou-se em Bacharel em Química Industrial na Universidade Severino Sombra (USS), em 2008.

Ficha Catalográfica

Mauad, Cristiane Ribeiro

Variações geocronológicas de carbono negro e HPA na Baía de Guanabara como indicadores de fontes de combustão / Cristiane Ribeiro Mauad ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener ; co-orientadora: Cássia de Oliveira Farias. – 2010.

165 f. : il. (color.). ; 30 cm

Dissertação (Mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2010.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Carbono negro. 3. Baía de Guanabara. 4. HPAs. 5. Geocronologia. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Farias, Cássia de Oliveira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, Jorge e Tania, que me deram  
toda a base necessária para conquistar tudo  
que almejo.

## Agradecimentos

À Prof<sup>a</sup>. Angela Wagener pela orientação e incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

À minha querida Co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Cássia de Oliveira Farias, pela confiança, apoio e suporte em todos os momentos, mesmo quando de longe, pela paciência e pela inestimável amizade.

Ao Dr. Arthur Scofield, por esclarecer minhas dúvidas.

Ao Dr. Renato Carreira, pela utilização do auto-analisador elementar Carlo Erba AE1110.

Ao Dr. Renato Campelo por disponibilizar algumas amostras para determinação de BC.

À Dr<sup>a</sup>. Sônia Maria Cabral de Menezes quem possibilitou a realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear no CENPES/Petrobrás.

À Dr<sup>a</sup>. Náira Machado da Silva Ruiz do departamento de Química da PUC-Rio, por realizar as análises de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Dr. Crisógono Vasconcelos do Laboratório de Geomicrobiologia do Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETH Zürich) na Suíça por realizar as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

À Dulce, Leonardo e Lívia pela amizade e suporte.

À Carlinha, que desde o início me acompanha nesta jornada, sempre me ajudando.

À Ivy, Lílian, Flávio, Letícia, Adriana, Felipe, Vitor, Wellington, Lígia, Keith, Rafael, Thaís, Samara, Juliana, Ricardo, e agora, mais recentemente, Núbia e Karla, por um ótimo ambiente de trabalho, fazendo deste grupo uma enorme família.

À minha amiga Raquel, por tanto se preocupar comigo.

À Fátima pela amizade e carinho;

À Estela, por me ajudar a ter mais tempo para me dedicar a este trabalho.

Ao meu querido Diego, pelo apoio, paciência e muita compreensão.

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim, me incentivando a cada dia.

A Deus, por fazer de mim uma pessoa tão abençoada.

## Resumo

Mauad, Cristiane Ribeiro; Wagener, Angela de Luca Rebello. **Variações Geocronológicas de Carbono Negro e HPA na Baía de Guanabara como Indicadores de Fontes de Combustão.** Rio de Janeiro, 2010. 164p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As pesquisas sobre carbono negro (BC) vêm ganhando grande importância nos últimos anos, não somente devido a sua capacidade de atuar como traçador histórico de processos de combustão em uma determinada região, mas também devido a sua capacidade de sorver contaminantes hidrofóbicos de ambientes aquosos. Buscou-se estudar a geocronologia de dois subprodutos provenientes de processos de combustão (BC e HPAs - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), que podem ter origem tanto de queima de biomassa quanto de combustíveis fósseis em um testemunho sedimentar coletado da região noroeste da Baía de Guanabara. Foram avaliadas suas possíveis relações, entre si e com o teor de carbono orgânico presente no sedimento. Avaliaram-se também as possíveis fontes dos HPAs presentes nas amostras, traçando um histórico de queima da região, caracterizada por um acentuado tráfego veicular e poluição crônica por diversos compostos. O testemunho foi seccionado em intervalos de 2 cm, onde foram utilizados os segmentos entre 0-72 cm somando totalizando 30 amostras. A metodologia analítica utilizada para a determinação do BC foi a CTO-375, baseada na retirada da matéria orgânica (não-BC) por combustão na presença de oxigênio em excesso, restando somente a fração mais refratária composta pelo BC. Embora a variação percentual de BC tenha apresentado uma média de  $0,36 \pm 0,08$  % p.s. ao longo do testemunho, foi observado que o mesmo compõe uma fração significativa do carbono orgânico total (TOC) desta região chegando a representar até 18% p.s. do TOC. A razão C/N possibilitou mostrar que grande parte de matéria orgânica presente neste local é proveniente de origem marinha. O método utilizado para a determinação da concentração dos HPAs foi o EPA 3540C, baseado na extração dos analitos da matriz, a purificação dos extratos através da remoção de interferentes. Através das razões diagnósticas e da análise de componentes principais (PCA) foi possível traçar uma transição das principais fontes de HPAs

neste ambiente, mostrando a predominância de HPAs pirogênicos nas amostras mais antigas, para uma maior contaminação petrogênica nas amostras mais recentes. Ainda foi possível comprovar a afinidade de HPAs pirogênicos à presença de BC. Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) contribuíram para uma maior compreensão das características morfológicas do sedimento, mostrando este ser rico em material amorfo e diatomáceas cêntricas. Esta análise também possibilitou a identificação visual da partícula de BC, porém, a falta de um pré-tratamento nas amostras dificultou o seu reconhecimento. Foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear (CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR) visando possibilidades futuras de determinação de BC por esta técnica. As análises de NMR mostraram que o elevado teor de carbono aromático presente na amostra ambiental, relacionado principalmente a presença de lignina, interfere no sinal de NMR para a determinação de BC, sendo necessária a sua oxidação. Análises de CP/MAS-NQS  $^{13}\text{C}$  NMR possibilitaram a separação das frações de BC, mostrando um teor acentuado de carbonos não-substituídos, sugerindo maior aporte de BC proveniente de queima ao longo do testemunho. Na amostra mais superficial, percebeu-se maior presença de carbonos quaternários, indicando o aumento no aporte de BC oriundo de combustão de combustíveis fósseis.

## Palavras-chave

Carbono Negro; Baía de Guanabara; HPAs; Geocronologia.

## Abstract

Mauad, Cristiane Ribeiro; Wagener, Angela de Luca Rebello (Advisor). **Geochronological Variations of Carbon Black and PAHs in Guanabara Bay as indicators of Combustion Sources** Rio de Janeiro, 2010. 164p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Researches about black carbon (BC) have been gaining importance in recent years, not only because of its ability to act as a tracer of historical combustion processes in a given region, but also for its ability to adsorb hydrophobic contaminants in aqueous environments. In a sediment core collected from the northwestern region of Guanabara Bay, was attempted to study the geochronology of two combustion sub-products processes (BC and PAHs - polycyclic aromatic hydrocarbons), which may originate both biomass burning and fossil fuels. Was evaluated their possible relationships between themselves and with the content of organic carbon in the sediment. Also was evaluated the possible PAHs sources in the samples, tracing a burning history in the region, characterized by a marked vehicular traffic pollution and chronic individual compounds. The core was sectioned at intervals of 2 cm, which were used from 0 to 72 cm segments, in a total of 30 samples. The BC analytical determination methodology was the CTO-375, based on organic matter (non-BC) removal by combustion in presence of excess oxygen, leaving only a fraction composed by most refractory BC. Although the BC percentage had an average of  $0.36 \pm 0.08\%$  dry weight over the core, was observed that is a significant fraction of total organic carbon (TOC) in this place representing up to 18% d.w. of TOC. The C/N ratio permitted evaluate that much of organic matter on this site comes from sea sources. The method used for determining the concentration of PAHs was the EPA 3540C, based on the analytes extraction from the matrix, and the extracts purification through the interferences removal. Through diagnostic reasons and principal component analysis (PCA), were possible to evaluate a PAHs transition of the main sources in this environment, showing the PAHs predominance in older pirogenics samples to an increase of petrogenic contamination in the most recent samples. It was also possible to relate an affinity of PAHs pyrogens in the BC presence. Analysis of scanning electron microscopy

(SEM) contributed to a better understanding about the sediment morphological characteristics, showing to be rich in amorphous material and centric diatoms. This analysis also allowed the visual identification of the BC particles, however, the lack of a pre-treatment in the samples made it difficult to recognize. Nuclear magnetic resonance (CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR) analysis were performed in order to future possibilities of BC determination by this technique. The NMR analysis showed that the high aromatic carbon content in the environment sample, is mainly related to the presence of lignin interferes with the signal of NMR for the determination of BC, which requires its oxidation. Analysis of CP/MAS-NQS  $^{13}\text{C}$  NMR allowed the separation of fractions of BC, showing a strong level of carbon non-replaced, suggesting a greater contribution of BC from burning during the core. In the most superficial sample, it was observed the large presence of quaternary carbons, indicating an increase in the input of BC come from combustion of fossil fuels.

## **Keywords**

Black Carbon; Guanabara Bay; PAHs; Geochronology.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO   | 21 |
| 1.1. OBJETIVOS  | 23 |
| 1.2. SIGLAS E TERMOS UTILIZADOS   | 25 |
| 1.3. ABREVIÇÃO DOS COMPOSTOS DE HPA ANALISADOS:   | 26 |
| <br>  |    |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: O CARBONO NEGRO, SUAS<br>CARACTERÍSTICAS, COMPORTAMENTO E INTERAÇÕES<br>NO MEIO AMBIENTE. | 27 |
| 2.1. INTRODUÇÃO   | 27 |
| 2.2. DIFERENÇAS ENTRE CHARR-BC E SOOT-BC  | 30 |
| 2.3. BC NO MEIO AMBIENTE  | 32 |
| 2.4. HPAS: FORMAÇÃO, CARACTERÍSTICAS, IMPORTÂNCIA AMBIENTAL<br>E RELAÇÃO COM O CARBONO NEGRO.                       | 35 |
| 2.5. EVOLUÇÃO DAS PESQUISAS SOBRE SORÇÃO E A RELAÇÃO COM O<br>CARBONO NEGRO   | 45 |
| 2.6. RELAÇÃO ENTRE A SORÇÃO DE HPAS E A BIOTA   | 51 |
| <br>  |    |
| 3. ÁREA DE ESTUDO   | 54 |
| 3.1. INTRODUÇÃO   | 54 |
| 3.2. A BAÍA DE GUANABARA  | 54 |
| 3.3. AMOSTRAGEM   | 59 |
| <br>  |    |
| 4. METODOLOGIAS ANALÍTICAS  | 62 |
| 4.1. INTRODUÇÃO   | 62 |
| 4.2. METODOLOGIA DE OXIDAÇÃO TÉRMICA – CTO-375  | 64 |
| 4.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – DETERMINAÇÃO DE<br>CARBONO, NITROGÊNIO E CARBONO NEGRO                           | 65 |
| 4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E<br>ESPECTROMETRIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)                      | 66 |
| 4.4. ANÁLISE CP/MAS <sup>13</sup> C NMR   | 67 |
| 4.4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL  | 68 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4.1.1 Desmineralização   | 68 |
| 4.4.1.2. Oxidação com NaOCl  | 69 |
| 4.5. DETERMINAÇÃO DE HPAS  | 70 |
| 4.6. GEOCRONOLOGIA E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO  | 72 |
| 4.7. VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DA METODOLOGIA DA CTO-375   | 72 |
| 4.7.1. AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE CINZAS DURANTE A ETAPA DE<br>OXIDAÇÃO TÉRMICA DA CTO-375  | 74 |
| 4.8. CONTROLE DA QUALIDADE ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE<br>HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)                      | 76 |
| <br>   |    |
| 5. AVALIAÇÃO DOS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO<br>TOTAL (TOC), NITROGÊNIO TOTAL (TN) E CARBONO<br>NEGRO (BC) NO TESTEMUNHO SEDIMENTAR | 79 |
| 5.1. INTRODUÇÃO  | 79 |
| 5.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL  | 80 |
| 5.2.1. ÁREA DE ESTUDO  | 80 |
| 5.2.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS   | 80 |
| 5.2.2.1. DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO (BC)  | 80 |
| 5.2.2.2. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (OC) E<br>NITROGÊNIO TOTAL (TN)  | 80 |
| 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES   | 80 |
| 5.3.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC) E NITROGÊNIO TOTAL<br>(NT)   | 81 |
| 5.3.2. RELAÇÃO ENTRE O CARBONO NEGRO (BC) E O CARBONO<br>ORGÂNICO TOTAL (TOC)  | 87 |
| 5.4. CONCLUSÕES  | 91 |
| <br>   |    |
| 6. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS<br>(HPAs): GEOCRONOLOGIA, POSSÍVEIS FONTES E<br>RELAÇÃO COM O CARBONO NEGRO (BC)        | 92 |
| 6.1. INTRODUÇÃO  | 92 |
| 6.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL  | 93 |
| 6.2.1. ÁREA DE ESTUDO  | 93 |
| 6.2.2. METODOLOGIA DE ANÁLISE  | 94 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.2.2.1. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Carbono Negro (BC).                   | 94  |
| 6.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)  | 95  |
| 6.4. CORRELAÇÕES ENTRE OS TEORES DE OC, BC E HPAs ENCONTRADOS NO TESTEMUNHO SEDIMENTAR                   | 103 |
| 6.4.1. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS   | 103 |
| 6.5. CONCLUSÕES  | 106 |
| <br>   |     |
| 7. DETERMINAÇÃO DE BC POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR            | 108 |
| 7.1. INTRODUÇÃO  | 108 |
| 7.2. SEÇÃO EXPERIMENTAL  | 109 |
| 7.2.1. ÁREA DE ESTUDO  | 109 |
| 7.2.2. METODOLOGIA DE ANÁLISE  | 110 |
| 7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES   | 110 |
| 7.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) | 110 |
| 7.3.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR   | 120 |
| 7.4. CONCLUSÕES  | 124 |
| <br>   |     |
| 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES  | 125 |
| <br>   |     |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 127 |
| <br>   |     |
| ANEXOS   | 149 |

## Lista de figuras

- Figura 2. 1. Relação entre o contínuo de produtos de combustão, que se estende da lábil e levemente queimada biomassa aos altamente refratários fuligem e grafite e os seus principais fatores de formação e deslocamento. Figura adaptada de Lima, 2004; Masiello, 2004; Elmquist, 2007. Modificado. 28
- Figura 2. 2. Características de resistência dos produtos de BC. (Fonte: [www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html](http://www.geo.unizh.ch/physbcringtrial.html) (2005) apud Luz, 2007). Modificado. 29
- Figura 2. 3. Unidades estruturais básicas na formação de BC. a) BC formado em laboratório (camada aromática); b) unidades de base estrutural de três ou quatro camadas; c) unidades de estruturas básicas de char-BC orientadas randomicamente; d) partícula primária da fuligem, com características de formação semelhante a estrutura da cebola com várias camadas de condensação; e) conglomeração de partículas primárias de soot-BC. Fonte: Schmidt, 2000; Preston & Schmidt, 2006; Elmquist, 2007. Modificado. 31
- Figura 2. 4. Ciclo do BC no ambiente: fontes, fluxos e principais reservatórios. As fontes estão em texto normal, os fluxos (com quantidades ainda não tão bem definidas) estão em itálico e os reservatórios em negrito. Fonte: Flores-Cervantes, 2008. Modificado. 33

- Figura 2. 5. Mecanismo de formação de HPAs por meio de pirólise. Fonte: Connell (2005). Modificado. 37
- Figura 2. 6. Formação de HPAs por diferentes rotas e posterior formação de fuligem durante o processo de combustão. Fonte: Ritcher & Howard, 2000. 38
- Figura 2. 7. Estrutura dos 16 HPAs considerados como poluentes prioritários sob aspecto ambiental. (Fonte, Yamada, 2006). Modificado. 40
- Figura 2. 8. Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Fonte: Nadalig (1998) *apud* Meniconi, 2007. 44
- Figura 2. 9. Esboço das relações entre extensiva sorção ao CG, lenta desorção, retiradas biológicas e degradação microbiológica. O sistema é esquematizado de forma a que exista um fluxo no sentido da retirada e biodegradação de moléculas orgânicas, que são representadas pelos pontos pretos. (Fonte: Cornelissen et. al., 2005) Modificado. 48
- Figura 3. 1. Foto de satélite da Baía de Guanabara mostrando o território ocupado ao seu redor. 55
- Figura 3. 2. Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara. 56
- Figura 3. 3. Estudo das principais fontes de poluição da Baía de Guanabara. Fonte: Revista Linha Verde, 2009 (estudo realizado por Elmo Amador). 58
- Figura 3. 4. Pontos de amostragem propostos pelo Projeto de Avaliação Ambiental, com destaque em vermelho para o ponto onde foi coletado o testemunho utilizado neste estudo. Fonte: Oliveira, 2009. Modificado. 59
- Figura 3. 5. Imagem sonográfica do ponto BG-28, com detalhes para o fundo revolvido com possíveis marcas de dragagem e dutos. 60

- Figura 4. 1. Regiões do contínuo de combustão detectadas por cada técnica analítica. Fonte: Masiello, 2004. Modificada. 63
- Figura 4. 2. Amostras pesadas diretamente nas cápsulas de prata para descarbonatação e posterior oxidação térmica. 66
- Figura 4. 3. Relação entre as concentrações de BC e Nresidual encontrado ao longo do testemunho sedimentar estudado na Baía de Guanabara. 75
- Figura 5. 1. Teor de TOC em comparação a taxa de acumulação de massa de TOC na BG-28. 83
- Figura 5. 2. Gráfico de dispersão dos teores de TOC versus TN. 87
- Figura 6. 1. Relação entre o  $\sum 16$  HPAs e HPAs Totais no testemunho sedimentar do ponto BG-28, destacando as duas tendências encontrada para o testemunho sedimentar, com a exceção do segmento 5 gráfico. 95
- Figura 6. 2. Razão entre os 16 HPAs e os HPAs Totais nos segmentos analisados. 96
- Figura 6. 3. Perfis de variação temporal da concentração de HPAs Totais e 16 HPAs com suas respectivas taxas de acumulação de massa (TAM) de HPA. 97
- Figura 6. 4. Gráfico da razão diagnóstica entre  $FI/(FI+Pi)$  e  $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ . 99
- Figura 6. 5. Gráfico da razão diagnóstica entre  $IP/IP+BghiPe$  e  $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ . 100
- Figura 6. 6. Gráfico da razão diagnóstica entre  $Ant/(Ant+Fen)$  e  $FI/(FI+Pi)$ . 101
- Figura 6. 7. Gráfico da soma das concentrações dos homólogos parentais de HPA com 3 a 6 anéis em função da soma da concentração dos homólogos nas 5 séries alquiladas (5 Alq) ressaltando a

|   |     |
|---|-----|
| característica petrogênica (em vermelho) de alguns segmentos.   | 101 |
| Figura 6. 8. Variação temporal das taxas de acumulação e concentrações dos compostos BaPi e DbA.  | 102 |
| Figura 6. 9. PCA do total de amostras - Projeção das variáveis no plano fatorial 1 e 2.   | 103 |
| Figura 6. 10. PCA do total de amostras – Influência dos fatores em cada segmento.   | 104 |
| Figura 6. 11. Correlação entre os compostos observados.   | 105 |
| Figura 6. 12. Gráfico de correlação entre Perileno e Benzo(a)pireno.  | 106 |
| Figura 7. 1. Diatomáceas e material amorfo encontrados no segmento 3.   | 111 |
| Figura 7. 2. Estrutura semelhante a fibras encontrada no segmento 3.  | 111 |
| Figura 7. 3. Cristais observados no segmento 3.   | 112 |
| Figura 7. 4. EDX referente à composição das partículas semelhante a fibras mostrada na Figura 7.2.  | 112 |
| Figura 7. 5. EDX referente à composição do cristal observado na Figura 7.3.   | 113 |
| Figura 7. 6. (a) Microfotografia de partícula de BC esférica encontrado por Stoffyn-Egli <i>et. al.</i> (1997) em amostras de cinzas de carvão e (b) microfotografia de partícula de BC esférica encontrado por Song <i>et. al.</i> (2002) em sedimento de lagoa da cidade de Guangzhou, China. | 113 |
| Figura 7. 7. Visualização das esferas correspondentes as partículas de BC encontradas no segmento 15 do testemunho BG-28.   | 114 |
| Figura 7. 8. EDX utilizada para a confirmação da presença de carbono negro encontrada no segmento 15 do testemunho referente ao ponto BG-28.  | 114 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 7. 9. Mapeamento da fração analisada referente ao seguimento 15, com destaque para a presença de C, Ca, O e Al.   | 115 |
| Figura 7. 10. Microfotografia de detalhes do segmento 33.  | 116 |
| Figura 7. 11. EDX confirmativo da ausência de BC nas esferas analisadas do segmento 33.  | 116 |
| Figura 7. 12. Microfotografia de partícula de argila encontrada no segmento 39.  | 117 |
| Figura 7. 13. EDX da partícula de argila encontrada no segmento 39.  | 117 |
| Figura 7. 14. Grupo de formações cristalinas e esfera visualmente associada ao BC presentes no segmento 45.  | 118 |
| Figura 7. 15. EDX da esfera encontrada no segmento 45.   | 118 |
| Figura 7. 16. Microfotografia de (a) BC industrial e (b) fuligem de diesel reportados por Fernandes et al. (2003) e (c) do material encontrado no segmento 51. | 119 |
| Figura 7. 17. EDX de partículas encontradas no segmento 51, referente à Figura 7.18.   | 120 |
| Figura 7. 18. Espectros de NMR dos segmentos 3 e 39 antes da oxidação (AO) e depois da oxidação (DO).  | 121 |
| Figura 7. 20. Espectros de NMR dos segmentos 59 e 71 antes da oxidação (AO) e depois da oxidação (DO).   | 122 |

## Lista de tabelas

|              |   |     |
|--------------|---|-----|
| Tabela 2. 1  | Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA. (C.-carcinogênico; T.-tóxico; M.-mutagênico)                      | 41  |
| Tabela 4. 1. | Condições experimentais utilizadas no <sup>13</sup> C CP/MAS.   | 69  |
| Tabela 4. 2. | Condições experimentais utilizadas no <sup>13</sup> C CP/MAS-NQS  | 70  |
| Tabela 4. 3. | Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.  | 71  |
| Tabela 4. 4. | Resultados do teste-t para os teores de BC (%p.s) do material de referência NIST - SRM 1941b no nível de confiança de 95%.          | 73  |
| Tabela 4. 5. | Resultados encontrados dos 16 HPAs prioritários para a determinação da precisão instrumental.                                       | 76  |
| Tabela 4. 6. | Compostos determinados no material de referência NIST-1944.   | 77  |
| Tabela 4. 7. | Resultados de repetibilidade de HPAs em amostra de material de referência: CAEAL NR501.   | 78  |
| Tabela 5. 1. | Valores dos percentuais de areia, silte, argila e finos encontrados nas profundidades indicadas.                                    | 82  |
| Tabela 5. 2. | Taxa de acúmulo de massa de TOC, concentração de TOC (%) e precipitação pluviométrica.  | 84  |
| Tabela 5. 3. | Contribuição percentual das fontes marinhas e terrestres de OM para os sedimentos analisados.                                       | 86  |
| Tabela 6. 1. | Índices diagnósticos para as diferentes fontes de HPAs (Yunker et. al., 2002; Oros, 2007).  | 98  |
| Tabela 7. 1. | Teor de carbono aromático presente em segmentos do testemunho BG 28 (longo) com os teores de carbono quaternário e não-substituído. | 123 |

“Decifrar os códigos da inteligência nos faz entender que não somos deuses, mas seres humanos imperfeitos. Decifrar os códigos do “eu” como gestor do intelecto, da resiliência, do carisma, do altruísmo, da autocrítica, do debate de idéias, da intuição criativa, não é um dever, mas um direito de cada ser humano que busca ter uma mente brilhante e procura a excelência emocional, social e profissional. É um privilégio daqueles que compreendem que quando a sociedade nos abandona a solidão é suportável. Quando nós mesmos nos abandonamos ela é intolerável.”

Augusto Cury – O Código da Inteligência