

## 1. Introdução

O carbono negro (BC) representa um grupo exclusivamente terrestre de compostos orgânicos encontrado em sedimentos marinhos (Eglington & Repeta, 2003), sendo gerado unicamente por processos de combustão, tais como queima de vegetação e emissão por combustão de combustíveis fósseis.

Embora a queima de biomassa seja algo presente na história da humanidade desde as eras primitivas, este processo foi amplamente intensificado no século XIX, a partir da revolução industrial, com origem na Europa. Os avanços industriais e tecnológicos desenvolvidos nesta época foram, posteriormente, disseminados para outras partes do globo, propiciando a partir desta até os tempos atuais, o uso maciço dos precursores de BC, colaborando para sua maior disponibilidade no ambiente.

De fato, o interesse relacionado às pesquisas sobre BC tem aumentado nos últimos anos paralelamente a crescente compreensão da sua importância em vários processos globais, como na química atmosférica, a elevação da temperatura e o ciclo global do carbono (Hsieh & Bugna, 2008). Além disso, pesquisas recentes (Gustafsson *et. al.*, 1997; Jonker & Koelmans, 2002; Lohmann, *et. al.*, 2005; Oen, *et. al.*, 2006) mostram que o BC pode ser o maior responsável pela sorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos como HPAs e PCBs, diminuindo, segundo Koelmans, *et. al.* (2006), a sua biodisponibilidade em até duas ordens de magnitude.

Embora possa ser proveniente de fontes petrogênicas e diagênicas, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados principalmente como resultado de processos pirolíticos, assim como o BC, sobretudo pela combustão incompleta de materiais orgânicos durante atividades industriais e outras atividades humanas, tais como processamento de carvão e óleo cru, combustão de gás natural, tráfego veicular, bem como processos naturais como a carbonização. (Liu *et. al.*, 2009 e Achten & Hofmann, 2009). São caracterizados por possuir elevada toxicidade e capacidade mutagênica, mesmo em concentrações muito baixas, apresentando uma grande tendência em se ligar a matéria orgânica natural (Simpson *et. al.*, 2005), devido a sua elevada hidrofobicidade.

As partículas derivadas da combustão são as mais evidentes nas áreas urbanas, onde aproximadamente 47% da população vive e trabalha, (Highwood &

Kinnersley, 2006) sendo, na maior parte das vezes, responsáveis pelas doenças respiratórias e cardiovasculares (Koelmans, *et. al.*, 2006).

Segundo Ver *et. al.* (1999), as zonas costeiras, incluindo baías, estuários e lagoas, compreendem importantes locais de deposição e regeneração do carbono orgânico. Trata-se de regiões que acumulam tanto material natural quanto antropogênico lançados do continente para o oceano, que vêm sendo direta e indiretamente impactadas pelas atividades humanas.

As emissões de fontes móveis, tais como veículos automotores e embarcações, constituem um dos principais aportes de produtos de combustão em regiões costeiras urbanizadas (Yunker, *et. al.*, 2002; Buckley *et. al.*, 2004). A deposição em ambientes aquático destes subprodutos de queima pode ocorrer por deposição atmosférica de aerossóis e transporte fluvial, dentre outras formas (Mannino & Harvey, 2004). Uma vez presentes no ambiente marinho, atravessam a coluna d'água sendo posteriormente sedimentados.

Os sedimentos possuem uma grande importância no estudo da contaminação ambiental, pois a capacidade de preservação dos materiais nele depositados, quando comparado com outras matrizes ambientais, faz com que atue como um importante e confiável registro histórico da deposição de materiais carbonáceos de uma determinada região. Além de serem reconhecidos como reservatórios, podem atuar como transportadores e fontes de contaminantes e nutrientes. (Lim & Chachier, 1996; Flores-Cervantes, 2008).

A Baía de Guanabara é um sistema estuarino altamente impactado pela ação antrópica. Embora tenha sofrido com o processo de poluição e degradação desde a época da colonização, teve como marco principal o modelo de desenvolvimento urbano-industrial ocorrido na década de 1950, o que proporcionou uma ocupação desordenada e massiva de seu perímetro. Hoje, esta possui um histórico de intensa contaminação por lançamento de efluentes industriais, esgotos domésticos, substâncias de origem petrogênica e de indústrias de diferentes segmentos, entre outros compostos (Revista Ciência Hoje, 1999; Consórcio de Universidades, 2000; Coelho, 2007).

Há algum tempo são realizadas pesquisas sobre a contaminação dos sedimentos da Baía de Guanabara por HPAs, buscando tanto contaminações petrogênicas quanto pirolíticas, e seus possíveis impactos na região. Porém, pouco se sabe sobre a relevância do BC e sua influência na distribuição de HPAs neste local. Luz (2007) realizou o primeiro trabalho de mapeamento da distribuição de BC em sedimentos superficiais da região da Baía e avaliou a sua

interação com os HPAs, previamente analisados por Farias (2006), presentes em testemunhos dos manguezais de Nova Orleans, Suruí e Piedade, localizados na região nordeste da Baía de Guanabara.

Porém, pouco se sabe sobre a distribuição temporal de BC nesta região, fazendo-se necessárias mais pesquisas sobre o acúmulo deste material geocarbonáceo em outras áreas da baía, permitindo uma avaliação da sua importância na sorção de HPAs, quando comparado ao teor de matéria orgânica total ao longo do tempo.

### 1.1. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo contribuir com maiores informações sobre os estudos de BC na região da Baía de Guanabara, apresentando uma pesquisa sobre sua possível emissão ao longo de setenta anos e sua relação com a presença de HPAs, em um testemunho sedimentar, previamente datado por Oliveira, 2009, coletado na região noroeste da Baía, atrás da Ilha do Governador. Buscando um estudo geocronológico mais completo do local. Procurou-se avaliar informações como:

- ✓ As concentrações de BC encontrada ao longo do tempo.
- ✓ O histórico de contaminação por HPAs e a identificação de suas possíveis fontes de emissão (petrogênica, pirolítica ou diagênica).
- ✓ A interação do BC com os HPAs presentes nas amostras analisadas, buscando uma maior compreensão da importância do BC na distribuição dos HPAs nesta região.
- ✓ Investigação por microscopia eletrônica de varredura (SEM), para o reconhecimento visual das peculiaridades das amostras de sedimento sem tratamento prévio, na tentativa de identificação visual de partículas de BC, como realmente estariam dispostas na matriz ambiental;
- ✓ Determinação de BC por ressonância magnética nuclear (NMR).

A seguir é apresentado o escopo geral da dissertação:

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o BC, suas características morfológicas e físico-químicas, detalhando os diferentes tipos de

BC presentes no ambiente. Também é relatada sua importância no ciclo global de carbono, suas prováveis rotas de dispersão e possíveis impactos ambientais e à saúde humana. Ainda neste capítulo, é realizada a revisão de literatura sobre os HPAs, e assim como para o BC, foram abordadas suas características físico-químicas e morfológicas e possíveis fontes de emissão, com um foco maior para os processos de combustão, sendo finalmente apresentado um estudo histórico sobre a evolução das pesquisas de sorção de contaminantes hidrofóbicos ao carbono orgânico, chegando até as propostas atuais, que sugerem a presença do BC como responsável por grande parte da sorção de HPAs nos sedimentos. Também foi abordada a importância do BC na biodisponibilidade destes contaminantes orgânicos.

O Capítulo 3 mostra a área de estudo, com os principais aspectos da Baía de Guanabara, e um rápido comentário sobre a ocupação de sua bacia com o acelerado desenvolvimento industrial e adensamento populacional, contribuintes para o crescente despejo de poluentes nas águas da baía.

O Capítulo 4 apresenta uma pequena discussão sobre os possíveis métodos para a determinação de BC e a descrição das metodologias analíticas utilizadas neste estudo. Embora tenha sido escolhida a metodologia de oxidação térmica (CTO-375) para a determinação do teor de BC presente nas amostras, também foram realizadas análises de SEM e NMR buscando explorar um pouco mais as possibilidades de identificação e quantificação de BC visando oportunidades futuras de estudos de BC por outras técnicas que não seja a CTO-375. Neste capítulo também é apresentada a metodologia utilizada para a determinação de HPAs, assim como as condições instrumentais, o controle realizado para garantir a qualidade analítica dos dados obtidos e a validação da metodologia CTO-375.

Os teores de BC determinados pela metodologia de oxidação térmica, assim como os resultados obtidos para TOC, TN são apresentados no Capítulo 5, onde é mostrada a importância do teor de BC na concentração de TOC suas variações ao longo do tempo. Além disso, é feito o estudo sobre o acúmulo de massa de BC e TOC na região estudada, utilizando os dados de taxa de sedimentação para este testemunho, disponibilizados por Oliveira, 2009.

No Capítulo 6 são mostrados os resultados obtidos para a determinação dos HPAs presentes nas amostras analisadas. Neste Capítulo é feita uma avaliação sobre o fluxo de HPAs na região, uma discussão sobre as possíveis origens dos HPAs encontrados nas amostras através do uso das razões

diagnósticas, sendo também avaliada a sorção dos HPAs ao BC, pela relação entre suas concentrações, através da correlação os resultados de HPAs individuais e totais *versus* BC e OC (carbono orgânico lábil,  $OC = TOC - BC$ ) e análise de componente principal (PCA).

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura de 10 amostras brutas escolhidas com um intervalo de aproximadamente 10 anos de datação e a caracterização química feita por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) de algumas partículas que se mostraram interessantes pela inspeção visual são apresentadas no Capítulo 7. Neste capítulo também são abordados os resultados obtidos pela ressonância magnética nuclear, onde é feita a avaliação da interferência da lignina presente nas amostras para dados de BC obtidos por esta técnica e uma estimativa do teor de BC mais refratário e mais lábil presente nas amostras através da determinação do teor de carbono quaternário.

No Capítulo 8 é feita a conclusão do trabalho com um resumo dos principais resultados e no Capítulo 9 compõe toda a bibliografia utilizada neste trabalho.

## 1.2. Siglas e termos utilizados

BC = carbono negro (black carbon), partícula refratária de carbono.

OC = carbono orgânico lábil.

TOC = carbono orgânico total ( $TOC = OC + BC$ ).

TN = nitrogênio total.

$N_{residual}$  = nitrogênio residual (permanente após o tratamento de oxidação térmica).

HPAs = hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Soot-BC = fração de BC correspondente à fuligem.

Char-BC = fração de BC correspondente ao carvão vegetal.

POPs = poluentes orgânicos persistentes.

SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura.

NMR = Ressonância Magnética Nuclear.

### 1.3. Abreviação dos compostos de HPA analisados:

Naftaleno (**N**); 2Metilnaftaleno (**2MN**); 1Metilnaftaleno (**1MN**); C2 naftalenos (**C2N**); C3 naftalenos (**C3N**); C4 naftalenos (**C4N**); Acenafteno (**Ace**); Acenaftileno (**Aceft**); (**Flu**) Fluoreno; C1 fluorenos (**C1Flu**); C2 Fluorenos (**C2Flu**); C3 Fluorenos (**C3Flu**); Dibenzotiofeno (**DBT**); C1 dibenzotiofenos (**C1DBT**); C2 dibenzotiofenos (**C2DBT**); C3 dibenzotiofenos (**C3DBT**); Fenantreno (**Fen**); C1 Fenantrenos (**C1Fen**); C2 Fenantrenos (**C2Fen**); C3 Fenantrenos (**C3Fen**); C4 Fenantrenos (**C4Fen**); Antraceno (**Ant**); Fluoranteno (**Ft**); Pireno (**Pi**); C1 pirenos (**C1Pi**); C2 pirenos (**C2Pi**); Benzo(a)antraceno (**BaA**); Criseno (**Cri**); C1 crisenos (**C1Cri**); C2 crisenos (**C2Cri**); Benzo(b)fluorantenos (**BbFt**); Benzo(K)fluoranteno (**BkFt**); Benzo(e)Pireno (**BePi**); Benzo(a)pireno (**BaPi**); Perileno (**Per**); Indeno(1,2,3-cd)pireno (**I-Pi**); Dibenzo(a,h)antraceno (**DbahA**); Benzo(ghi)perileno (**BghiPe**); 1,7 dimetilfenantreno (**1,7DMFen**), e 2,6-dimetilfenantreno (**2,6DMFen**).