

4. Metodologias Analíticas

4.1. Introdução

A quantificação de BC em solo e sedimento consiste em uma tarefa difícil. Várias técnicas e metodologias têm sido utilizadas para obtenção do conteúdo de BC, dentre as quais se podem citar: métodos microscópicos, químicos, térmicos, químico/térmicos, termo/ópticos, espectroscópicos e marcadores moleculares. (Simpson & Hatcher, 2004; Hsieh & Bugna, 2008).

De acordo com Elmquist *et. al.* (2004) e Nguyen *et. al.*, (2004), um método para quantificar o BC deve diferenciar entre três tipos de carbono (carbono inorgânico (IC), carbono orgânico termalmente inalterado (OC) e carbono negro (BC)), envolvendo a desmineralização e a oxidação seletiva das formas de carbono não-BC. Com isso, grande parte dos métodos disponíveis para a determinação de BC é freqüentemente baseada na remoção térmica ou/e química da fase não-BC, fazendo com que a quantificação do carbono residual (BC) possa ser feita por contagem óptica direta ou pela conversão em fases gasosas (metano ou CO₂). Desta forma, o BC pode ser quantificado por vários métodos tais como contagem microscópica, combustão, coulometria, análise elementar, ¹³C NMR entre outras.

Cada uma destas técnicas mede uma região diferente do contínuo de combustão do BC como mostra a Figura 4.1. As técnicas microscópicas, por exemplo, costumam detectar partículas relativamente grandes de carvão mineral, sendo difícil identificar produtos como os provenientes da degradação da fuligem, por exemplo. Os métodos térmicos oxidam as partículas menos refratárias, podendo em alguns casos, determinar somente a fuligem e o grafite presentes nas amostras. Já as técnicas espectroscópicas de NMR estimam a concentração total de BC baseadas nas regiões de freqüência características para o produto de combustão após a remoção da matéria orgânica não-BC por oxidação (Masiello, 2004).

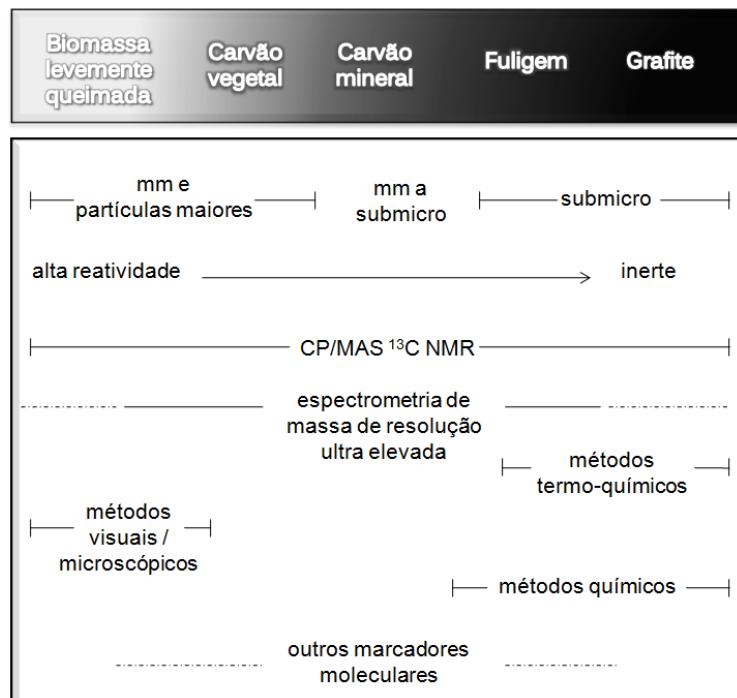


Figura 4. 1. Regiões do contínuo de combustão detectadas por cada técnica analítica. Fonte: Masiello, 2004. Modificada.

Segundo Huang *et. al.* (2003) a heterogeneidade do BC, suas diferentes fontes e a variada capacidade de remoção da fração não-BC por cada metodologia, proporcionam valores distintos em sua determinação, quando esta é realizada por diversos métodos, tornando inviável a comparação entre as concentrações de BC por técnicas que quantificam distintas faixas do contínuo de combustão, como demonstra Masiello (2004). Isto pode ser confirmado no trabalho de Simpson *et. al.* (2004), o qual encontra valores sete vezes maiores de BC para a oxidação térmica quando comparada com a oxidação química. Schmidt, *et. al.* (2001) obtiveram resultados variando em até duas ordens de magnitude para amostras individuais, indicando uma ampla disparidade dos resultados de acordo com a metodologia aplicada.

Neste trabalho foi utilizada a metodologia de oxidação térmica (CTO-375) para quantificar o conteúdo de BC presente em cada fração do testemunho. Porém, foi feito o uso da microscopia eletrônica de varredura (SEM) para se ter uma maior compreensão do tipo de material presente nas amostras de sedimento e tentar uma identificação visual do BC preservando a matriz orgânica. Foi testada também a análise de CP/MAS ^{13}C NMR, visando possibilidades futuras da pesquisa de BC na

região com este tipo de metodologia. Realizou-se também a análise para a determinação de HPAs, buscando alguma relação com os teores de BC encontrados a partir da CTO-375.

4. 2. Metodologia de Oxidação Térmica – CTO-375

A metodologia CTO-375 é uma combinação de tratamentos químicos e térmicos para remoção de carbono inorgânico e da matéria orgânica não-BC (Nguyen et. al., 2004), que foi desenvolvida por Gustafsson et. al. (1997), sendo a mais amplamente aplicada e testada para a quantificação de BC em sedimentos, como demonstrado nos trabalhos de Glaser, et. al. (1998), Gélinas et. al. (2001), Schimidt et. al. (2001), Gustafsson et. al. (2001), Elmquist et. al. (2004) entre outros.

Segundo Nguyen et. al. (2004), esta técnica é baseada na remoção da fração não-BC das amostras de solo ou sedimento por pré-combustão, sob condições ricas em oxigênio por limitados períodos de tempo e temperatura moderadamente elevada (~340 ou 375 °C).

As amostras devem ser pré-tratadas com NaOH, HCl e/ou HNO₃ para remoção de carbono inorgânico e algumas formas de carbono orgânico que podem, em alguns casos, levar à formação de BC durante a etapa de pré-combustão. A remoção de carbonatos “in situ” através de acidificação diminui a perda de partículas finas de BC através do manuseio da amostra. Quando realizada antes do processo de combustão, assegura um acesso mais uniforme de oxigênio à amostra para a combustão da matéria orgânica, minimizando os riscos de efeitos da matriz, como o encapsulamento da matéria orgânica por minerais secundários (Elmquist et. al., 2004; Kuhlbusch, 2006).

Luz (2007) demonstrou que há uma maior eficácia da metodologia de oxidação térmica à 375 °C para quantificação de BC, quando comparada com a técnica de oxidação química com dicromato/ácido sulfúrico (Cr₂O₇/H₂SO₄) em amostras de testemunhos sedimentares dos manguezais de Piedade, Nova Orleans e Suruí, situados na Baía de Guanabara. Em seu trabalho, foi observado que os teores de BC encontrados pela metodologia de oxidação química eram mais elevados que os da CTO-375, e apresentaram uma maior variância para as amostras de todos os manguezais.

O método CTO-375 empregado nesta dissertação tem sido o mais amplamente utilizado e avaliado em comparações interlaboratoriais (Gustafsson, *et. al.* 2001; Hammes *et. al.*, 2007; Loucheouarn *et. al.*, 2007), sendo aplicado em diferentes materiais de referência, tais como NIST SRM 1944, NIST SRM 1941b e NIST SRM 2975. Consiste em uma boa técnica para a determinação da fração fuliginosa de BC, porém, possui limitações para medir a fração mais lábil, devido ao fato de durante o processo de oxidação térmica poder haver a queima da fração menos refratária do contínuo de BC.

4.2.1. Procedimento Experimental – Determinação de Carbono, Nitrogênio e Carbono Negro

Na CTO-375, o teor de BC quantificado é a quantidade de carbono residual que permanece após a retirada de carbonatos por acidificação e do carbono orgânico não-BC através de oxidação térmica.

Aproximadamente 10 mg de amostra previamente liofilizada, macerada e peneirada ($<63 \mu\text{m}$) foram pesadas (balança analítica de 6 casas decimais) diretamente em cápsulas de prata (8 mm x 5mm) e estas foram postas em barcas de porcelana, sendo submetidas ao tratamento com HCl 6M para remoção de carbonatos, permanecendo em banhos de areia a 100°C até a secura. Este procedimento foi repetido algumas vezes de acordo com a necessidade de cada amostra. Depois de secas e esfriadas à temperatura ambiente, parte das amostras era destinada a determinação de TOC e NT e outra parte foi transferida para a mufla a $375^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (marca JUNG) junto com as barcas de porcelana e o banho de areia. Estas permaneceram sob fluxo constante de ar pelo período de 24h, seguindo a rampa de temperatura:

- Taxa de subida: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 300°C e $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 375°C .
- Taxa de descida: $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 300°C e $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até temperatura ambiente.



Figura 4. 2. Amostras pesadas diretamente nas cápsulas de prata para descarbonatação e posterior oxidação térmica.

O TOC (TOC = OC + BC) pôde ser determinado após o processo de descarbonatação da amostra, quando todas as formas de OC, inclusive o BC, estão presentes. Após a oxidação térmica, resta somente a matéria orgânica mais refratária tida como BC, já que todo o material não-BC matéria orgânica total contida no sedimento, foi oxidado termicamente.

Para a quantificação do teor de C e N presente nas amostras após cada tratamento, foi utilizado o método de combustão a seco, com o analisador elementar Carlo Erba EA1110. O princípio de seu funcionamento é descrito no Anexo 1.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectrometria dispersiva de raios-x (EDX)

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura em 9 amostras escolhidas de acordo com intervalos entre as suas datações. Embora a opção por esta análise fosse identificar visualmente alguma forma de BC, buscou-se preservar as

amostras em sua forma bruta, sem nenhum tratamento, para que fosse possível fazer a visualização de todo o material presente na mesma.

As observações foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura e as análises foram realizadas em um Zeiss supra 50 VP com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX). Foi aplicado um revestimento de platina de 6nm. As imagens e as análises de EDX foram obtidas com um detector de retroespalhamento, com tensão de aceleração de 12 kV, e uma distância de trabalho de 10 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Geomicrobiologia do Eldgenossische Technische Hochschule Zürich (ETH Zürich), Suíça.

4.4. Análise CP/MAS ^{13}C NMR

A técnica de ressonância magnética em estado sólido, ^{13}C com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP/MAS ^{13}C NMR), representa uma das mais poderosas ferramentas para investigar carbono orgânico em solo e sedimento. É uma técnica não-destrutiva capaz de proporcionar uma avaliação semi-quantitativa da distribuição de carbono na amostra (Conte *et. al.*, 1997; Gélinas *et. al.*, 2001).

Segundo Gélinas *et. al.* (2001), o pré-tratamento ideal para amostras com baixas concentrações de OC e com uma elevada concentração de elementos paramagnéticos, (como no caso da Baía de Guanabara, na qual o teor de OC buscado (BC) é consideravelmente baixo quando comparado com TOC, e a quantidade de Fe é bem expressiva), deve ser capaz de dissolver uma proporção apreciável da matriz mineral e também extrair os elementos paramagnéticos sem alterar significativamente a estrutura do material OC de interesse.

A técnica mais bem sucedida utiliza HF para reagir com a sílica e formar complexos solúveis de fluoretos, e HCl para remoção de carbonatos, evitando uma subsequente formação de fluoretos insolúveis como é o caso do CaF_2 . Porém, se forem utilizados de forma concentrada, podem induzir alterações químicas na matéria orgânica, bem como a perda de carbono orgânico através de hidrólises e solubilização de biomoléculas quimicamente labeis (Gélinas *et. al.*, 2001).

De acordo com Simpson & Hatcher (2004) e De La Rosa, *et. al.* (2008), a lignina contida nas amostras de sedimento interfere no sinal de ^{13}C NMR tornando-se

um inconveniente na determinação do mesmo, visto que o sinal aromático da lignina sobrepõe o sinal do BC (sinal aromático entre 110-160 p.p.m em ^{13}C NMR estado sólido), podendo ocasionar em uma superestimação dos resultados.

Com isso, optou-se em fazer a desmineralização e a oxidação das amostras para a determinação de BC por ^{13}C NMR. A metodologia utilizada para a desmineralização das amostras de sedimentos foi a mesma utilizada por Dickens *et. al.* (2006) e De La Rosa *et. al.* (2008), no qual as amostras maceradas e liofilizadas foram pré-tratadas com HCl e HF para enriquecê-las em matéria orgânica pela remoção da matriz mineral, incluindo compostos paramagnéticos. Já para a retirada da lignina e outros constituintes aromáticos derivados de fonte vegetal, foi feito o uso da oxidação química com hipoclorito de sódio (NaOCl), como é demonstrado por Simpson (2004).

4.4.1. Procedimento Experimental

As amostras de sedimento foram previamente liofilizadas e maceradas para serem submetidas aos tratamentos de desmineralização e oxidação.

4.4.1.1 Desmineralização

Foi tomado como base o processo de desmineralização realizado em Gélinas *et. al.* (2001), pesando-se aproximadamente 2,0g de cada amostra diretamente em tubos de centrífuga de teflon com capacidade de 50 mL. Adicionou-se em média 30 mL de HCl 1M em cada tubo, para a retirada de carbonatos e sesquióxidos, e as amostras permaneceram em agitação por 1h em temperatura ambiente.

Em seguida, os sobrenadantes foram descartados e as frações minerais remanescentes após o tratamento com HCl foram tratadas com uma solução de HCl 1M e HF 10%, permanecendo em agitação por 12h em temperatura ambiente. Os sobrenadantes foram removido por centrifugação (15 min a 3500 rpm) e o tratamento foi repetido mais uma vez.

Ao fim do tratamento, as amostras foram liofilizadas para o tratamento seguinte.

4.4.1.2. Oxidação com NaOCl

A metodologia utilizada para a oxidação química da fração de lignina presente na amostra foi proposta por Simpson & Hatcher (2001). Nesta etapa, as amostras liofilizadas, previamente desmineralizadas, foram submetidas à oxidação química com uma solução de hipoclorito de sódio e ácido acético (109 mL de NaOCl 2%; 200 mL de H₂O e 5 mL de CH₃COOH). As amostras permaneceram em agitação por duas horas, sendo posteriormente centrifugadas a 5000 rpm por 25 min. O processo se repetiu duas vezes. O resíduo foi então congelado e liofilizado.

O equipamento utilizado para a determinação de BC foi um espectrômetro Infinity Plus-400 equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de amostras no estado sólido. Para as análises de ¹³C, foram utilizadas duas condições experimentais. A primeira empregou a técnica de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS) que, apesar de não ser uma técnica quantitativa, pode ser utilizada comparativamente quando os materiais analisados são semelhantes. A segunda utilizou a seqüência de pulsos “Non-Quaternary Supression” (NQS) que mostra somente os carbonos quaternários e metílicos presentes na amostra. As condições experimentais são descritas nas tabelas 4.1 e 4.2 abaixo.

Tabela 4. 1. Condições experimentais utilizadas no ¹³C CP/MAS.

| Núcleo Observado | ¹³ C |
|------------------------------|--|
| Frequência | 100,26MHz |
| Janela espectral | 50000Hz |
| Tempo de aquisição | 20,48ms |
| Pulso | 90°(2,75μs) |
| Intervalo entre pulsos | 1,0s |
| Tempo de contato | 1000μs |
| Numero de transientes | 50000 |
| Rotor | 4.0mm |
| Velocidade de rotação no MAS | 10000Hz |
| Referência | HMB (Hexa metilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm) |
| Processamento | Line Broadening (lb): 300 Hz |

Tabela 4. 2. Condições experimentais utilizadas no ^{13}C CP/MAS-NQS

| Núcleo Observado | ^{13}C |
|------------------------------|--|
| Frequência | 100,26MHz |
| Janela espectral | 50000Hz |
| Tempo de aquisição | 20,48ms |
| Pulso | 90°(2,75 μs) |
| Intervalo entre pulsos | 1,0s |
| Sequência | NQS |
| Tempo de contato | 1000 μs |
| Janela do desacoplador | 50 μs |
| Numero de transientes | 50000 |
| Rotor | 4.0mm |
| Velocidade de rotação no MAS | 10000Hz |
| Referência | HMB (Hexa metilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm) |
| Processamento | Line Broadening (lb): 300 Hz |

4.5. Determinação de HPAs

Para se determinar contaminantes orgânicos em baixos níveis de concentração em amostras ambientais devem ser realizadas as etapas de extração dos analitos da matriz, a purificação dos extratos através da remoção de interferentes (*clean-up*), a pré-concentração dos estratos com fins de ajustar as concentrações dos analitos ao nível de detecção dos equipamentos e a identificação e quantificação dos contaminantes presentes nas amostras (EMBRAPA, 2009).

A metodologia utilizada para a extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) das amostras de sedimento foi baseada no método EPA 3540C. Utilizou-se aproximadamente 1g de sedimento liofilizado e macerado, ao qual foi adicionado padrão surrogado de 100ng de p-terfenil-d₁₄ para monitorar a eficácia do processo analítico. Posteriormente foi realizado o processo de extração em Soxhlet durante o período de 24h, com 200mL de diclorometano. O volume final do extrato foi

concentrado em evaporador com fluxo contínuo de nitrogênio e foi realizada a troca de solvente para n-hexano.

A montagem da coluna para o *clean-up* foi feita com 7g de alumina desativada 2% (p/v), 10g de sílica desativada 5% (p/v), 1g de sulfato e cobre ativado, para a retirada de enxofre. Primeiramente foi eluída a fração correspondente aos hidrocarbonetos alifáticos com n-hexano, sendo em seguida eluída a fração respectiva aos HPAs, com uma solução 1:1 (v/v) de diclorometano/hexano, que foi concentrada a 1mL, ao qual foi adicionado um padrão interno de quantificação composto por naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂, com concentração final de 100ng mL⁻¹.

A determinação dos HPAs individuais foi realizada em cromatógrafo a gás da marca Thermo Finnigan, modelo Trace GC Ultra do tipo quadrupolo, acoplado ao espectrômetro de massas Thermo Finnigan modelo DSQ (GC/EM), como mostra a tabela 4.3, tendo como referência a EPA-8270 (modificado).

Tabela 4. 3. Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

| | |
|-------------------------|--|
| Coluna | J&W DB-5msMSD (comprimento: 30 m; diâmetro: 0,25 mm; filme: 0,25 μm) |
| Programa de temperatura | 50 °C durante 5 min 50 °C·min ⁻¹ até 80 °C 6 °C·min ⁻¹ de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 17 min 12 °C·min ⁻¹ de 280 °C a 305 °C 305 °C durante 10 min |
| Gás de arraste | hélio 1,1 mL·min ⁻¹ |
| Volume de Injeção | 1,3 μL |

O equipamento foi calibrado utilizando-se oito soluções (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1.000 ng mL⁻¹) contendo os 16 HPAs controlados pelo método (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno,

benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno), 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, dibenzotifeno, 2,3-dimetilnaftaleno, perileno, benzo(e)pireno e os padrões internos deuterados (naftaleno-D₈, acenafteno-D₁₀, fenantreno-D₁₀, criseno-D₁₂ e perileno-D₁₂) em concentração igual a 100 ng mL⁻¹. Visto a falta de padrões disponíveis para compra, as determinações dos HPAs alquilados foram baseadas no fator de resposta de seus homólogos não alquilados, com a exceção do 1 e 2 metil-naftaleno e dos compostos 1,7 dimetilfenantreno e 2,6-dimetilfenantreno para os quais havia padrão disponível.

Foram utilizadas duas curvas de calibração. A primeira curva com concentrações de 2, 5, 10, 20, 50 e 100 ng.mL⁻¹ e a segunda curva com concentrações de 50, 100, 200, 400 e 1000 ng.mL⁻¹. Para os valores encontrados abaixo de 75 ng.mL⁻¹ era utilizada a curva 1 e para valores acima de 75 ng.mL⁻¹ era utilizada a curva 2, garantindo assim uma melhor qualidade dos resultados.

4.6. Geocronologia e taxa de sedimentação

As análises de geocronologia e as taxas de sedimentações utilizadas neste trabalho foram realizadas por Oliveira, 2009 no Laboratório de Caracterização de Águas na PUC-Rio – IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria), através da determinação radioquímica do ²¹⁰Pb.

4.7. Validação estatística da metodologia da CTO-375

O desenvolvimento de um método analítico, a adaptação, ou implementação de um método conhecido deve ser validado para assegurar sua confiabilidade e aplicação adequada.

Como a análise para a determinação de carbono negro sofreu adaptações para as melhores condições de trabalho disponíveis, fez-se necessária a validação da metodologia, que foi baseada na validação *in house*, sendo avaliados parâmetros como linearidade, exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação.

A linearidade refere-se à faixa de concentração na qual os compostos de interesse mantêm a relação concentração/área do pico constantes (Cotta, 2003), determinando o desempenho do equipamento ao longo da sua faixa de uso.

A linearidade das determinações instrumentais foi apurada através da equação de curva analítica $y = ax + b$, onde o valor mais baixo encontrado do coeficiente de correlação linear (r) para C e N para o padrão de acetanilida (C = 71,09 %p.s., N= 10,36 %p.s.; AR-1053 ALPHA) foi de 0,9994 e 0,9997, respectivamente.

A exatidão de um método representa o quanto próximo a média de um conjunto de resultados produzido por este método está próximo do valor tido como verdadeiro (Eurachem, 1998).

Durante todo o trabalho foi realizado o monitoramento individual de cada batelada de amostras tratadas pelo método CTO-375, com o material de referência NIST SRM 1941b, de forma a garantir a qualidade dos resultados obtidos. Adotou-se o critério de que se o material de referência apresentasse valores de BC conforme os encontrados pela intercalibração internacional, os valores encontrados para as amostras também eram aceitos.

A exatidão da metodologia de oxidação térmica (CTO-375) para a determinação de BC foi realizada com o material de referência NIST – SRM 1941b. Os dados obtidos foram comparados com os valores de intercalibração internacional (Anexo 2) através do teste- t , mostrado na tabela 4.4 (Miller et. al., 1993) (resultados disponíveis em www.geo.unizh.chphysbcningtrial.html (2005) apud Luz, 2007).

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%.

| | Média | DP | n | Graus de liberdade | $T_{calculado}$ | $t_{crítico}$ |
|--------------------------------------|-------|-------|----|--------------------|-----------------|---------------|
| Intercalibração Internacional | 0,534 | 0,136 | 5 | 4 | 1,67 | 2,10 |
| Este Estudo | 0,593 | 0,154 | 19 | 18 | | |

DP: desvio padrão; n: número de replicatas

A precisão é uma medida da reprodutibilidade de um resultado, de forma que se uma grandeza for medida várias vezes e os valores forem muito próximos uns dos outros, a medida é precisa (Harrys, 2005). Esta é usualmente expressa pelo desvio

padrão absoluto (DP) e pelo desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) (INMETRO, 2007).

Foi verificada a precisão instrumental de auto-analisador de carbono a partir de repetidas leituras ($n= 39$) do material de referência NRCC – PACs-2 (*Harbour Sediments*), que possui $3,12\% \pm 0,2\%$ de carbono total (TC). O resultado obtido (Média \pm DP) para TC foi de $3,18\% \pm 0,04\%$ apresentando um coeficiente de variação de 1,47%.

Assim como Cordeiro (2006), o Limite de detecção (LD) do equipamento foi calculado utilizando a menor quantidade possível do padrão de cistina que poderia ser detectada pelo mesmo (cerca de 0,02mg), com $n=7$. O valor de LD foi calculado como sendo igual a 3 vezes o desvio padrão dos resultados obtidos tanto para carbono quanto para nitrogênio. Desta forma, encontrou-se LD de 0,09% p.s. para carbono e 0,03% p.s. para nitrogênio. Como as medições foram feitas com uma massa mínima, atribui-se que o Limite de quantificação (LQ) do método possui o mesmo valor que o LD.

4.7.1. Avaliação da geração de cinzas durante a etapa de oxidação térmica da CTO-375

Durante o método de oxidação térmica, a matéria orgânica presente no sedimento pode ser carbonizada (geração de cinzas) caso não haja uma distribuição eficiente de oxigênio nas amostras, acarretando na superestimação dos dados de BC.

A presença de N_{residual} no sedimento após a oxidação térmica sugere uma remoção incompleta de macromoléculas ricas em N (como as proteínas) durante o processo de combustão (Lima, 2004).

Observações feitas por Accardi-Day (2003) sugeriram que altos valores de BC encontrados em amostras com elevados teores de nitrogênio total (NT), poderiam ser devidos a presença de matéria orgânica com alto conteúdo de N, e esta possuiria um grande potencial para a formação de cinzas. Para verificar a possível tendência, Accardi-Day fortificou amostras de sedimento estuarino de Boston com albumina bovina e fitoplâncton, encontrando valores de N_{residual} de $0,16 \pm 0,01\%$ p.s. e $0,25 \pm 0,01\%$ p.s. respectivamente.

Nos valores de N_{residual} encontrados ao longo do testemunho sedimentar ($n=30$) foram de $0,036 \pm 0,0092$ %p.s., sendo estes semelhantes aos encontrados por Luz (2007) ao longo da Baía de Guanabara, que foram de $0,037 \pm 0,019$ %p.s. para $n = 25$ e muito inferiores aos encontrados por Accardi-Day (2003) nos sedimentos fortificados com materiais extremamente ricos em N.

Segundo Accardi-Dey (2003) e Masiello (2004), o processo de carbonização depende do tamanho da partícula de sedimento. Para minimizar esta possibilidade, as amostras utilizadas neste trabalho foram homogeneizadas e maceradas a < 63 μm , assim como feito por Luz (2007) expondo o máximo possível o sedimento ao acesso de oxigênio durante o processo de combustão, buscando uma completa oxidação da matéria orgânica amorfa não pirogênica e preservando a fração mais condensada e refratária.

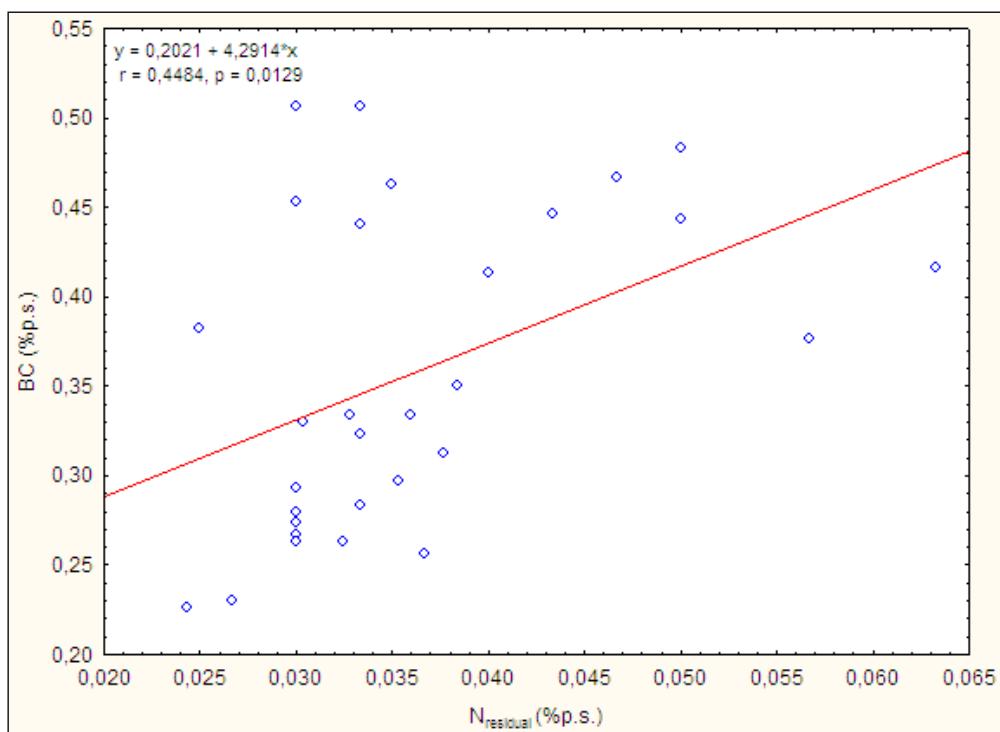


Figura 4. 3. Relação entre as concentrações de BC e N_{residual} encontrado ao longo do testemunho sedimentar estudado na Baía de Guanabara.

Embora tenha apresentado uma grande dispersão, como mostra a Figura 4.3, a relação entre BC e N_{residual} mostrou uma correlação positiva pela de correlação de Pearson.

4.8. Controle da qualidade analítica para a determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A precisão instrumental foi realizada através a verificação das concentrações dos 16 HPAs prioritários contidos em uma solução padrão preparada com diferentes concentrações, sendo n=10. A tabela 4.5 mostra os valores encontrados para cada HPA. Para os cálculos dos limites de detecção do equipamento, buscou-se concentrações padrões que proporcionassem um pico cromatográfico com a altura entre 3 e 5 vezes o sinal ruído, sendo então calculado o LD como 3 vezes o desvio padrão dos resultados obtidos e o LQ sendo igual à 3LD. O LD variou de 0,14 à 0,64 ng.g⁻¹. O limite de quantificação é obtido através do menor ponto da curva de calibração, dividido pela massa de sedimento utilizada na extração. O LQ obtido foi de < 2,00 ng.g⁻¹ para todos os HPAs analisados.

Tabela 4. 5. Resultados encontrados dos 16 HPAs prioritários para a determinação da precisão instrumental.

| Composto | X | DP | CV (%) |
|-------------------------------|---------|-------|--------|
| Naftaleno | 100,017 | 8,21 | 8,21 |
| Acenaftileno | 108,5 | 9,02 | 8,31 |
| Acenafteno | 104,357 | 9,99 | 9,57 |
| Fluoreno | 103,358 | 7,58 | 7,33 |
| Fenantreno | 102,877 | 7,50 | 7,29 |
| Antraceno | 108,891 | 17,25 | 15,84 |
| Fluoranteno | 113,057 | 16,68 | 14,75 |
| Pireno | 97,6 | 15,70 | 16,08 |
| Benzo(a)antraceno | 104,742 | 11,26 | 10,75 |
| Criseno | 98,365 | 8,22 | 8,35 |
| Benzo(b)fluoranteno | 100,226 | 5,31 | 5,30 |
| Benzo(k)fluoranteno | 102,928 | 7,97 | 7,74 |
| Benzo(a)pireno | 100,033 | 6,64 | 6,64 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 94,783 | 16,27 | 17,17 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 94,384 | 18,99 | 20,12 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 90,613 | 16,98 | 18,74 |

X: Média (ng.g⁻¹); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação ou desvio padrão relativo.

A exatidão do procedimento analítico para a determinação dos HPAs foi avaliado através da análise do material de referência NIST-SRM-1944 (tabela 4.6). Para verificar a repetibilidade do método (tabela 4.7), foi realizada a comparação das médias e desvios padrões obtidos na determinação dos hidrocarbonetos para os quais o sedimento CAEAL NR501 é certificado: fenantreno, fluoreno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno.

Tabela 4. 6. Compostos determinados no material de referência NIST-1944.

| Composto | Valor esperado | Média de valores encontrados |
|-------------------------------|----------------|------------------------------|
| Fenantreno | 5270 ± 220 | 5130,0 |
| Antraceno | 1770 ± 330 | 1000,0 |
| Fluoranteno | 8920 ± 320 | 8490,3 |
| Pireno | 9700 ± 420 | 8553,8 |
| Benzo(a)antraceno | 4720 ± 110 | 4214,4 |
| Criseno | 5900 ± 100 | 5314,8 |
| Benzo(b)fluoranteno | 2870 ± 420 | 3879,3 |
| Benzo(k)fluoranteno | 2300 ± 200 | 1941,0 |
| Benzo(e)pireno | 3280 ± 110 | 3185,2 |
| Benzo(a)pireno | 4300 ± 130 | 3367,8 |
| Perileno | 1170 ± 240 | 920,9 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 2780 ± 100 | 2733,1 |

Tabela 4. 7. Resultados de repetibilidade de HPAs em amostra de material de referência: CAEAL NR501.

| Composto | A1 | A2 | A3 | A4 | X | DP | CV(%) |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Fenantreno | 1588,1 | 1138,1 | 1937,0 | 1548,4 | 1552,9 | 327,1 | 21,1 |
| Fluoranteno | 4272,3 | 3605,4 | 4341,9 | 3850,1 | 4017,4 | 350,2 | 8,7 |
| Pireno | 8007,0 | 7056,2 | 8200,5 | 7757,5 | 7755,3 | 500,1 | 6,4 |
| Benzo(a)antraceno | 3533,1 | 2980,9 | 3259,0 | 3150,6 | 3230,9 | 231,7 | 7,2 |
| Benzo(b)fluoranteno | 7591,6 | 6827,9 | 6831,7 | 6987,0 | 7059,5 | 362,4 | 5,1 |
| Benzo(k)fluoranteno | 3436,9 | 3046,8 | 3120,6 | 3209,7 | 3203,5 | 169,3 | 5,3 |
| Benzo(a)pireno | 5812,2 | 5133,9 | 5415,7 | 5624,7 | 5496,6 | 291,1 | 5,3 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 6036,4 | 5537,4 | 5502,2 | 5726,3 | 5700,6 | 244,5 | 4,3 |
| Benzo(ghi)perileno | 6320,5 | 5744,5 | 5777,3 | 6019,8 | 5965,5 | 266,6 | 4,5 |

X: Média (ng.g^{-1}); SD: desvio padrão; CV: coeficiente de variação ou desvio padrão relativo.