

5. Avaliação dos teores de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio total (TN) e carbono negro (BC) no testemunho sedimentar

5.1. Introdução

Ecossistemas litorâneos são constantemente ameaçados pela poluição, devido à ocupação humana, associada à atividade industrial. Os estuários recebem aportes de matéria orgânica (OM) a partir de diversas fontes, incluindo terrestres alóctones, principalmente rios, transporte atmosférico e águas subterrâneas, e a marinha (Ver *et al.*, 1999; Goñi, 2003; Solé, 2009).

Estuários atuam como um filtro natural de materiais de origem antrópica, e ali pelo menos 80% do material terrestre lançado no mar é depositado. Perfis verticais de sedimentos costeiros têm sido amplamente utilizados para avaliar as alterações ambientais ao longo do tempo. O exame da matéria orgânica contida no sedimento fornece uma variedade de informações indicadoras de sua origem (Mayers, 1997; Castro, 2007), dentre os quais pode ser citada a razão C:N.

O carbono negro (BC) presente em sedimentos de estuários é, em grande parte, originário de deposição atmosférica proveniente de queima de combustíveis fósseis e biomassa. Porém, também pode ser transportado por rios até a região costeira e oceânica adjacente, representando, segundo Cornelissen & Gustafsson (2004), de 1 a 15% do TOC contido nos sedimentos de ambientes costeiros.

Apesar da Baía de Guanabara se tratar de um dos ambientes estuarinos mais estudados do Brasil, há poucos dados relativos à deposição de BC nesta região. A baía é um ambiente altamente impactado pela contaminação de matéria orgânica proveniente de esgotamento doméstico e industrial e do elevado tráfego veicular em seu perímetro.

Luz (2007) desenvolveu o primeiro trabalho referente à distribuição de BC em sedimentos superficiais na Baía de Guanabara, mostrando sua importância relativa no conteúdo de carbono orgânico total desta região.

Este trabalho apresenta um estudo geocronológico do BC em testemunho sedimentar da parte noroeste da Baía de Guanabara, e a sua contribuição ao conteúdo de TOC ao longo dos anos neste compartimento. O objetivo é, através das

variações temporais de BC, obter informações sobre a evolução histórica de processos de combustão na bacia da Guanabara.

5.2. Seção Experimental

5.2.1. Área de Estudo

A área de estudo compreende a região noroeste da Baía de Guanabara, como mostra o Capítulo 3, Seção 3.2.

5.2.2. Metodologias Analíticas

O testemunho utilizado, com 600 cm de comprimento, foi seccionado em intervalos de 2 cm em laboratório. Porém, para este estudo foram utilizados somente as frações compreendidas entre 2 e 72 cm, totalizando 30 amostras.

5.2.2.1. Determinação de Carbono Negro (BC)

O conteúdo de BC presente nas amostras foi determinado a partir da metodologia de oxidação térmica (CTO-375) originalmente proposta por Gustaffson (1997), modificada, conforme apresentado em detalhes no Capítulo 4, Seção 4.2.1.

5.2.2.2. Determinação de Carbono Orgânico Total (OC) e Nitrogênio Total (TN)

A metodologia utilizada para determinação dos teores de TOC e TN ao longo do testemunho sedimentar é apresentada no Capítulo 4, Seção 4.2.1.

5.3. Resultados e Discussões

No Anexo 3 podem ser conferidos os resultados obtidos para os teores de carbono orgânico total (TOC), nitrogênio total (NT), razões moleculares TOC/NT,

carbono negro (BC), carbono orgânico não pirogênico ($OC = TOC - BC$) e a importância relativa BC:TOC nas frações do testemunho.

5.3.1. Carbono Orgânico Total (TOC) e Nitrogênio Total (NT)

O material particulado presente nos estuários é formado por uma mistura complexa de associações de partículas provenientes de diferentes fontes, e dotadas de características físico-químicas distintas (Saliot, 2002)

Segundo Wagener (1995) e Guimarães (2007), os sedimentos da Baía de Guanabara costumam apresentar elevados teores de carbono orgânico, que podem estar relacionados à elevada produtividade biológica da baía, quanto à grande quantidade de esgoto despejado na mesma.

A concentração de carbono orgânico total no testemunho sedimentar estudado mostrou uma tendência crescente do passado para o presente, com média de $3,5 \pm 0,58\%$. A maior concentração aparece na fração correspondente a 3 cm de profundidade média, com 4,6% de TOC, e a menor concentração, de 2,5% em 43 cm.

Os níveis de TOC encontrados nas camadas mais recentes de sedimento são quase o dobro das concentrações encontradas na década de 1930. Este aumento pode estar relacionado ao crescimento da ocupação populacional no entorno da Baía de Guanabara ao longo dos anos, elevando a carga de matéria orgânica lançada nas suas águas, proveniente de resíduos domésticos e industriais. Não se pode desprezar, no entanto, a possibilidade de haver um processo de degradação pós-deposicional nos segmentos inferiores (entre as décadas de 1930 e 1970), embora o ambiente anóxico predominante no testemunho analisado tenda a melhor preservar os resíduos de material orgânico (Mayers, 1993).

De acordo com Amador (1997), a população do Rio de Janeiro e na região da Baía de Guanabara era de cerca de 1.400.000 habitantes em 1930, que segundo o CENSO do IBGE, havia atingido 9.620.000 em 1991, sendo que 7.300.000 destes habitantes viviam na região da bacia da Guanabara.

Durante a avaliação da contaminação do sedimento da Baía de Guanabara por rejeitos de origem fecal, Carreira (2000) encontrou uma elevada concentração do esteróide coprostanol na parte noroeste da baía, ao norte da Ilha do Governador. Esta é uma área caracterizada por uma elevada concentração de matéria orgânica, sais nutrientes e coliformes fecais, devido à grande quantidade de rios contaminados que lá deságuam (JICA, 1994). Por ser uma área de baixa energia, abrigada da ação das

ondas e marés, possui uma pequena taxa de renovação das águas (Guimarães et. al., 2007), o que contribui para um maior nível de contaminação no local.

Nesta área, os sedimentos são geralmente muito finos, apresentando um diâmetro médio que varia do silte fino/muito fino à argila, contendo altas concentrações de matéria orgânica, demonstrando uma hidrodinâmica muito baixa (Guimarães et. al., 2007). Esta tendência pode ser confirmada pelos estudos de granulometria realizados em algumas das amostras utilizadas neste trabalho (tabela 5.1), que apresentaram em torno de 99% de partículas finas, 16% de argila, 83% de silte e somente 0,25% de areia.

Tabela 5. 1. Valores dos percentuais de areia, silte, argila e finos encontrados nas profundidades indicadas.

Segmento	Profundidade (cm)	Argila	Silte	Areia	Finos
5	4-6	16,2	83,63	0,1844	99,82
9	8-10	15,31	84,31	0,3757	99,62
13	12-14	17,91	81,8	0,2859	99,71
17	16-18	16,1	83,62	0,2193	99,78
21	20-22	16,86	82,86	0,2759	99,72
25	24-26	15,9	83,84	0,2526	99,75
29	28-30	15,12	84,62	0,2526	99,75
41	40-42	15,62	84,1	0,2742	99,73
49	48-50	19,75	80	0,1961	99,8

Fonte: Projeto Avaliação geológica, geoquímica e hidrobiológica da Baía de Guanabara realizado pelo Laboratório de Sedimentologia do programa de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF) em parceria com a Petrobrás (CENPES)

Como exemplo desta relação, Goñi et. al. (2003) também observou o mesmo comportamento em Winyah Bay, Califórnia do Sul, mostrando que o %OC possui uma relação direta com a textura e área superficial do sedimento, onde amostras com um conteúdo maior de areia apresentavam valores $\leq 0,1\%$ de OC, enquanto sedimentos ricos em material argiloso, com uma elevada área superficial, variaram de 2% a 6% o seu conteúdo de OC.

A taxa de acumulação de massa de TOC ao longo dos anos no ponto estudado foi calculada através da multiplicação do teor de TOC em cada segmento do testemunho pela sua respectiva taxa de sedimentação anual, determinada por Oliveira (2009). A Figura 5.1 mostra a comparação entre o fluxo de TOC e a sua concentração

percentual. Na tabela 5.2 estão presentes as taxas de acumulação de massa e precipitação pluviométrica para as frações estudadas.

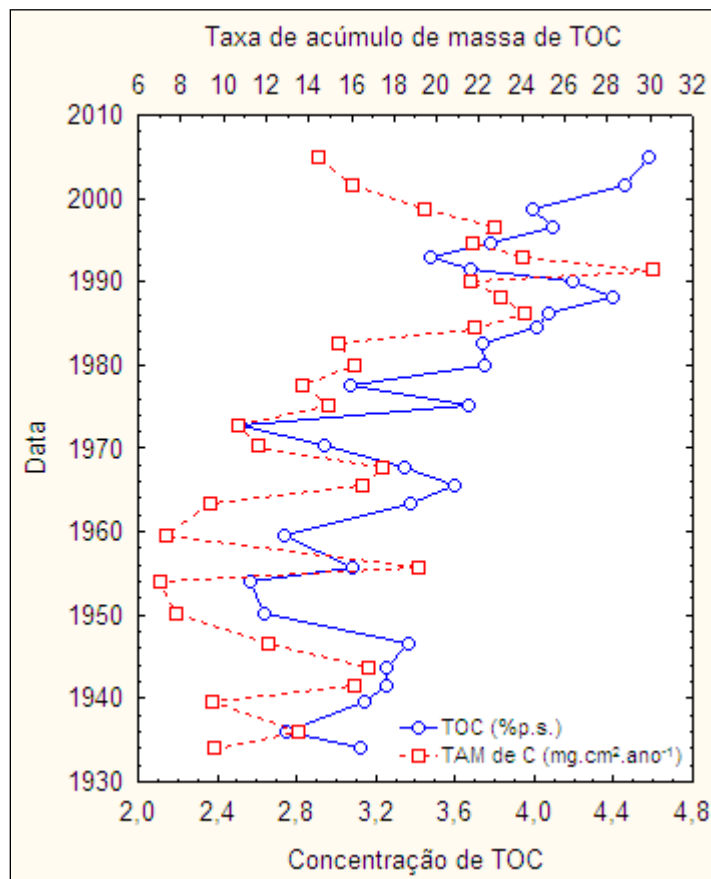


Figura 5. 1. Teor de TOC em comparação a taxa de acumulação de massa de TOC na BG-28.

É possível observar que ao longo de quase todo o testemunho há uma tendência ao crescimento da taxa de acumulação de massa de TOC e a sua concentração percentual. Esta tendência desaparece a partir de 1991, quando ocorre a diminuição do fluxo de TOC e o aumento da taxa de sedimentação, que pode ter sido ocasionado por processos de erosão nas regiões próximas ao ponto de coleta. Seguido pelo aumento quase contínuo nas concentrações de TOC até o ano de 2004 e a diminuição da taxa de sedimentação, sugerindo o aumento do aporte de OC.

Tabela 5. 2. Taxa de acúmulo de massa de TOC, concentração de TOC (%) e precipitação pluviométrica.

Segmento	Profundidade (cm)	Data	Taxa de acumulação de massa ($\text{g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)	TOC (%)	TOC acumulação de massa ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)	Precipitação pluviométrica ^d (mm)
3	2-4	2004	0,315	4,6	1,40	446 ^a
5	4-6	2001	0,36	4,5	1,35	304 ^a
7	6-8	1998	0,486	4,0	2,35	625,8 ^a
9	8-10	1996	0,555	4,1	1,85	-
13	12-14	1994	0,573	3,8	2,00	-
15	14-16	1992	0,693	3,5	3,20	-
17	16-18	1991	0,82	3,7	2,32	-
27	26-28	1990	0,514	4,2	1,51	-
29	28-30	1988	0,522	4,4	2,17	-
31	30-32	1986	0,593	4,1	1,62	-
33	32-34	1984	0,543	4,0	1,70	-
35	34-36	1982	0,411	3,7	1,10	-
37	36-38	1980	0,43	3,7	2,18	417,9 ^b
39	38-40	1977	0,446	3,1	1,44	215,7 ^b
41	40-42	1975	0,406	3,7	1,34	367,4 ^b
43	42-44	1972	0,424	2,5	1,98	543,1 ^b
45	44-46	1970	0,396	2,9	1,64	217,2 ^b
47	46-48	1967	0,522	3,3	1,46	865 ^b
49	48-50	1965	0,459	3,6	1,04	-
51	50-52	1963	0,279	3,4	1,26	-
53	52-54	1959	0,269	2,7	1,36	244,1 ^c
55	54-56	1955	0,622	3,1	1,84	139,1 ^c
57	56-58	1953	0,274	2,6	1,22	421,2 ^c
59	58-60	1950	0,297	2,6	1,14	612,2 ^c
61	60-62	1946	0,361	3,4	0,95	-
63	62-64	1943	0,515	3,3	2,26	-
65	64-66	1941	0,497	3,2	1,31	-
67	66-68	1939	0,302	3,1	0,70	-
69	68-70	1936	0,491	2,7	1,64	-
71	70-72	1933	0,306	3,1	0,78	-

^aFonte: GeoRio - Estação localizada na Ilha do Governador;^bFonte: Serla - Estação localizada na Ilha do Governador;^cFonte: Serla- Estação localizada em Duque de Caxias.^dsomatório dos meses de janeiro, fevereiro e março.

De acordo com as taxas de precipitação pluviométrica disponíveis para os meses de janeiro, fevereiro e março para alguns dos segmentos estudados, observa-se que não há relação entre o volume de precipitação e o aporte de carbono orgânico nesta região. Isto se explica, pois as chuvas esparsas remobilizam menores quantidades de solo do que as chuvas massivas, caracterizadas por uma precipitação de grandes volumes em poucas horas. Portanto, apenas o total de pluviosidade no verão não informa a presença de tais eventos extremos, como os acontecidos em 1966 e 1971, por exemplo.

O carbono e o nitrogênio nas suas formas orgânicas são os principais constituintes da matéria orgânica depositada no compartimento de fundo, de forma que sua origem pode ser caracterizada, em princípio, pela razão molar C/N, embora hajam limitações em função da degradação diferencial.

Neste estudo, foi encontrada uma forte correlação para $p < 0,05$ entre TOC e TN (Figura 5.2), o que indica que as principais fontes de matéria orgânica para o sedimento se mantiveram praticamente as mesmas com o tempo ($r = 0,91$, $n = 30$, $p = 0,0000$). Assim como em estudos realizados por Carreira (2000) em amostras de sedimento também retiradas da parte mais ao fundo da baía, não eram esperados resultados com tamanha correlação, visto o acentuado processo de eutrofização, principalmente em uma área onde há pouca circulação das águas, e um grande escoamento de material terrestre.

De forma geral, as razões TOC:TN variaram entre 7,72 e 11,75, o que nos permite estimar que durante os últimos 70 anos, grande parte da matéria orgânica depositada no local é constituída principalmente por fitoplâncton e organismos marinhos, que possuem uma faixa característica de TOC:TN entre 4-10 (Mayers, 1993), apresentando alguma contribuição de OM terrestre. Considerando-se que a matéria orgânica de origem marinha possui a razão C:N média de 7 e que a OM de origem terrestre possui razão C:N próxima de 20, foi possível fazer uma estimativa aproximada da contribuição de cada uma das fontes de OM nas frações amostradas (tabela 5.3). Porém, é necessário lembrar que as razões C:N na faixa entre 10 e 13, também podem estar relacionadas à degradação diagenética da OM até mesmo na coluna d'água durante a sua deposição.

Segundo Kjerfve, et. al. (1997), a intensa produção de fitoplâncton próximo às Ilhas do Governador e do Fundão se dá pelo aporte de poluentes com elevados níveis de nitrogênio e fósforo na parte mais oeste ao fundo da Baía de Guanabara.

Os resultados obtidos pela razão C:N devem ser olhados apenas como um indicativo aproximado, não podendo ser um parâmetro único para determinação da origem da OM, visto que a sua composição pode sofrer alterações durante o seu transporte, deslocamento na coluna d'água e por processos de diagênese. (Mayers, 1993).

Tabela 5. 3. Contribuição percentual das fontes marinhas e terrestres de OM para os sedimentos analisados.

Profundidade (cm)	TOC/NT	MA (%)	TE (%)
3	7,885	93,19	6,81
5	9,102	83,83	16,17
7	7,723	94,44	5,56
9	9,976	77,11	22,89
13	10,216	75,26	24,74
15	8,847	85,79	14,21
17	9,041	84,30	15,70
27	9,043	84,28	15,72
29	9,167	83,33	16,67
31	9,258	82,63	17,37
33	9,786	78,57	21,43
35	8,976	84,80	15,20
37	8,580	87,84	12,16
39	9,408	81,48	18,52
41	10,194	75,43	24,57
43	9,108	83,78	16,22
45	10,679	71,70	28,30
47	8,955	84,96	15,04
49	10,909	69,93	30,07
51	8,102	91,52	8,48
53	8,817	86,02	13,98
55	9,635	79,73	20,27
57	9,402	81,52	18,48
59	9,405	81,50	18,50
61	9,430	81,31	18,69
63	11,355	66,50	33,50
65	9,487	80,87	19,13
67	9,337	82,03	17,97
69	10,195	75,42	24,58
71	10,000	76,92	23,08

MA: origem marinha; TE: origem terrestre

Através do gráfico de correlação entre TOC e TN (Figura 5.2) é possível determinar se o nitrogênio inorgânico adsorvido nas partículas argilosas exerce alguma influência nos resultados obtidos, ocasionando interpretações errôneas (Carreira, 2000). Devido ao fato da linha de regressão para as 30 amostras passar pelo eixo referente à concentração de TOC no lado positivo quando TN é igual a zero, pode-se considerar que a adsorção de NH_4^+ é pouco significativa, não influenciando nos resultados.

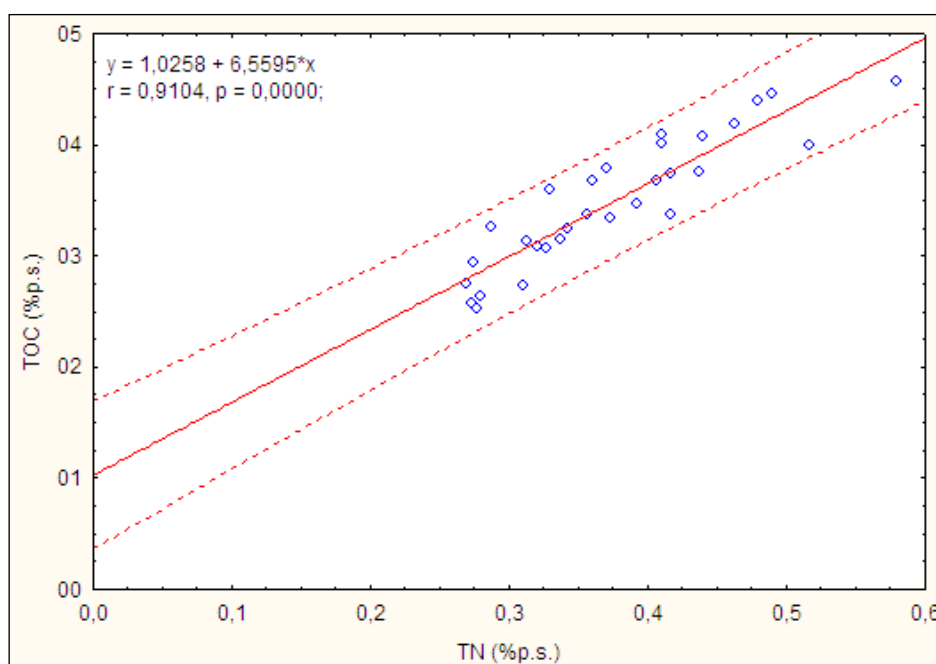


Figura 5. 2. Gráfico de dispersão dos teores de TOC versus TN.

5.3.2. Relação entre o Carbono Negro (BC) e o Carbono Orgânico Total (TOC)

Os teores de BC no testemunho sedimentar (ver anexo 3) mostraram uma pequena variação com o tempo, apresentando valores de 0,23 – 0,51% p.s., com uma média de $0,40\% \pm 0,08\%$ p.s. Os teores mais baixos encontram-se em 1933 e 1941.

Segundo Elmquist, 2007, uma vez que a concentração de um composto pode ser afetada pela variação do aporte de material detrítico, causando a sua diluição, é interessante analisar os fluxos de massa do composto de interesse na região.

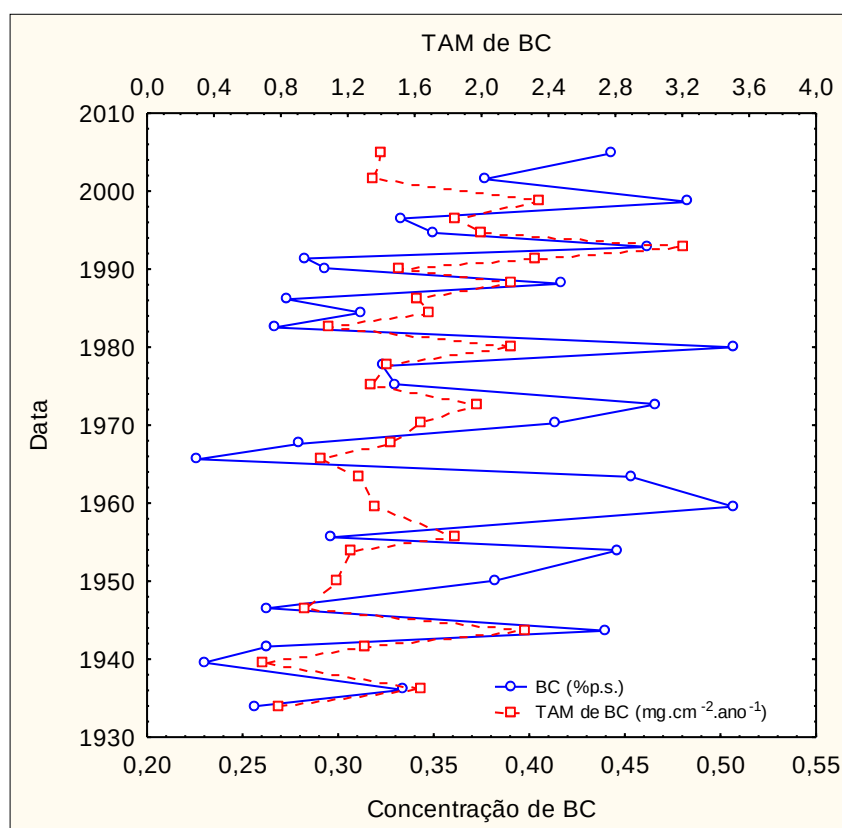


Figura 5. 3. Relação entre a taxa de acumulação de massa (TAM) BC e sua concentração percentual.

Assim como visto para o TOC, a taxa de acumulação de massa de BC, apresentadas na Figura 5.3, mostra a mesma tendência temporal obtida para a concentração. Porém, observa-se que de 1950 a 1965 ocorreu de algum evento que proporcionou um maior aporte de BC, independente da taxa de sedimentação. Como a fuligem liberada a partir de combustão em veículos automotores é um material leve, com no máximo 1 μm , capaz de ser transportado por longas distâncias a partir da fonte, condições atmosféricas prevaletentes na época podem ter favorecido transporte de BC para esta região, não significando necessariamente um aumento das emissões de BC.

Foi observada a falta de correlação entre os teores de BC e TOC em todo o testemunho (Figura 5.4). Através do cálculo $\text{OC} = \text{TOC} - \text{BC}$, foi possível determinar as concentrações no carbono orgânico não-BC presente no sedimento. Como visto anteriormente na Figura 5.1, há uma tendência crescente da presença de OC das

camadas inferiores para as superiores, enquanto, na Figura 5.3, o teor de BC apresenta pouca variação. Desta forma, é possível supor que as principais fontes de emissão TOC são independentes das fontes de BC nesta região.

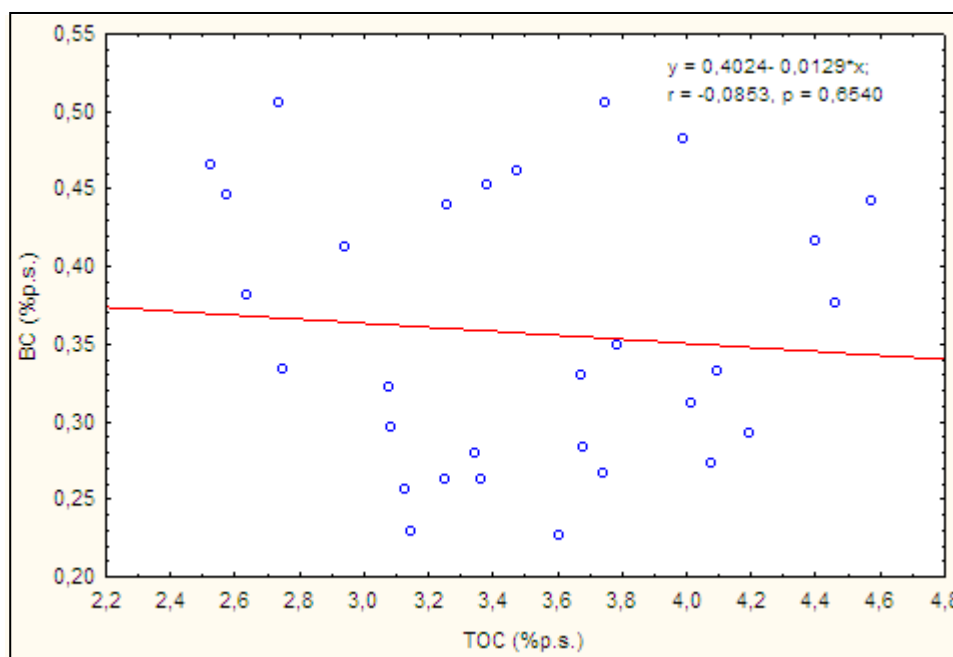


Figura 5. 4. Gráfico de correlação entre BC e TOC no testemunho sedimentar (n=30)

Gustaffson & Gschwend (1998) encontraram baixo coeficiente de correlação entre TOC e BC ($r^2=0,25$, $n=15$) para sedimentos costeiros na região da Nova Inglaterra. Accardi-Dey (2003) considerou que a falta de correlação em amostras de sedimento da EPA ($r^2=0,08$, $n=12$), seria um indício de que as medições de BC não haviam sido afetadas pela possibilidade de formação de cinzas durante o processo de oxidação térmica, não havendo a superestimação dos dados de BC.

Luz (2007) mostra que a distribuição da relação BC:TOC pode expor mais corretamente as fontes de BC e é mais robusta que os dados absolutos de BC, sendo a forma mais indicada para avaliar a sua importância na Baía de Guanabara.

A razão BC:TOC ao longo do testemunho (resultados disponíveis no Anexo 3) variou de 6,3% à 18,53%. Analisando a importância relativa do conteúdo de BC presente no TOC (Figura 5.5), foi observado que embora a variação de BC ao longo do tempo seja quase inexpressiva, essa possui uma influência relativamente elevada quando comparada com a quantidade de TOC em determinados períodos, principalmente entre as décadas de 1950 e 1970, momento este correspondente à

construção da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) em 1957 e início de seu funcionamento em 1961 (Coelho, 2007). A partir da década de 1980 é observada uma menor contribuição do BC no teor de TOC, o que pode ser atribuído a um maior aporte de carbono orgânico de origem não pirogênica, possivelmente devido a um maior crescimento populacional na região e elevação do estado eutrófico da baía.

O elevado teor de BC presente no segmento 43 (ano de 1972) pode estar relacionado a uma explosão ocorrida na REDUC, nos depósitos de gás metano, em 30 de março de 1972, com chamas que alcançavam 300 m de altura, lançando fragmentos até o centro de Caxias. O acidente levou ao óbito oficial registrado de 38 pessoas. (Freitas, C. M. 1995; sindipetrocaxias, 2006)

Esperava-se obter valores de BC mais expressivos, proveniente de combustão de veículos automotores, a partir da construção da Avenida Brasil (1940-1946, com posteriores duplicações de pista e prolongamentos pós-inauguração em 1946), que serviu como elo entre os municípios da Baixada Fluminense e a cidade do Rio de Janeiro. Ainda na Figura 5.5, nota-se um crescimento da importância relativa do teor de BC no TOC, apesar das flutuações, de 1933 até meados da década de 1970.

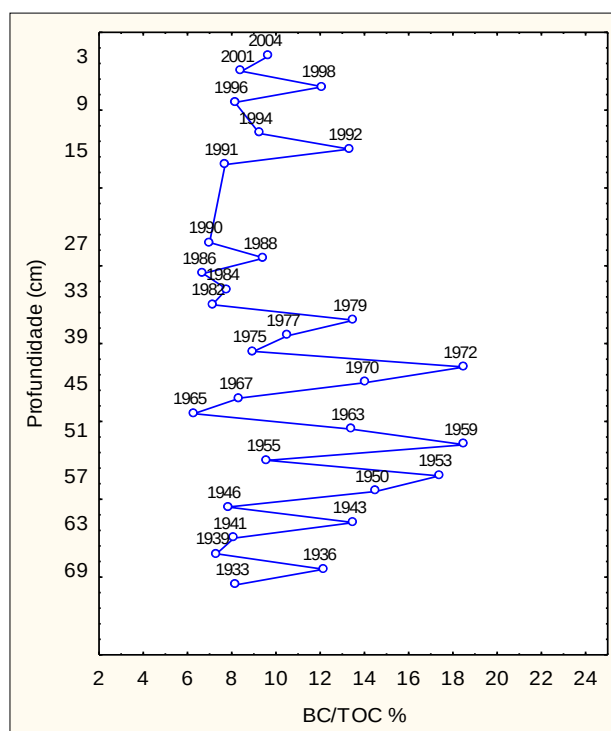


Figura 5.5. Importância relativa do BC no teor de TOC ao longo do testemunho sedimentar.

Os resultados referentes aos teores de BC:TOC encontrados neste estudo são comparáveis aos encontrados por Accardi-Dey e Gschwend (2003), que pesquisaram 3 testemunhos sedimentares de Boston Harbor e encontraram variações de 12 – 22%; 7 - 16% e de 6 – 11% para cada estação escolhida e também com resultados obtidos por Rockne et. al. (2002), que encontrou uma contribuição relativa do BC ao TOC de 13% em sedimentos superficiais de New York Harbor e de 12% em New Jersey Harbor. Não se pode deixar de citar que estudos feitos na Baía de Guanabara por Luz (2007) mostraram uma relação BC:TOC nas camadas superficiais de sedimento variando de 2,3 à 12,8 %, que também são bem semelhantes aos encontrados neste trabalho.

5.4. Conclusões

A tendência crescente do teor de carbono orgânico total (TOC) do passado para o presente apontam para um possível aumento do aporte de matéria orgânica (OM) com o passar do tempo. Já as razões molares C:N mostram que grande parte da matéria orgânica depositada nesta região é predominantemente de origem marinha, possuindo alguma influência de aporte terrígeno.

Os resultados encontrados para a razão BC/TOC indicam que o BC compõe uma fração significativa do TOC na região noroeste da Baía de Guanabara, onde provavelmente, a sua deposição nos sedimentos se deve às emissões veiculares e atividades industriais, sendo a sua presença mais marcante no período entre 1950 e 1979.