

7. Determinação de BC por Microscopia Eletrônica de Varredura e Ressonância Magnética Nuclear

7.1. Introdução

As técnicas de medição de BC estão em 6 classes gerais: microscópica, ótica, térmica, química, espectroscópica e marcadores moleculares (Masiello, 2004)

Para a investigação da morfologia e composição de partículas, são utilizadas técnicas de imagens como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM), acopladas com espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) ou por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) (Takahama *et. al.*, 2007)

A EDX possui a capacidade de melhorar significativamente os resultados obtidos pela SEM nos estudos de BC, mostrando os aspectos qualitativos da composição química da partícula sob observação na SEM (Stoffyn-Egli, *et. al.*, 1997). Porém, a técnica só permite a análise de pequenas frações das partículas sob observação, não cobrindo a matriz sólida como um todo (Brodowski *et. al.*, 2005).

Mesmo em matrizes complexas que incluem muitas outras formas de carbono orgânico e minerais, como é o caso dos sedimentos da Baía de Guanabara, é possível observar a presença de BC, porém esta é dificultada pela presença de outros materiais caso a amostra não seja tratada para a retirada da matéria orgânica lábil.

A ressonância magnética de ^{13}C com polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS ^{13}C NMR) se desenvolveu nas últimas décadas como a técnica não destrutiva mais amplamente utilizada de estudo de matéria orgânica em solos e sedimentos (Dai & Johnson, 1999).

Além disso, pode ser aplicada para se obter uma distribuição semi-quantitativa do carbono orgânico total, em amostras inteiras, sem a necessidade de um tratamento prévio, proporcionando informações relacionadas à abundância relativa de diferentes tipos de carbono contidos na amostra (Simpson *et. al.*, 2005; Mengchang *et. al.*, 2008).

No entanto, vários problemas e limitações afetam a espectroscopia por CP/MAS ^{13}C NMR. Um baixo conteúdo de ^{13}C na amostra pode resultar em um sinal fraco com resolução muito baixa, podendo ser confundido com o sinal-ruído, o que também pode ocorrer pelo uso de pouca quantidade de amostra. Já a presença de

impurezas paramagnéticas influencia no espectro de NMR (Selati, *et. al.* 2008), causando interferências gerais e localizadas, que diminuem a sensibilidade para determinados grupos funcionais específicos, atravessando toda uma escada de espécies de carbono presentes na amostra, o que costuma ocorrer com amostras com elevado teor de ferro, comparado ao teor de carbono ($C/Fe < 1$) (Gélinas *et. al.* 2001, Selati, *et. al.* 2008).

O pré-tratamento ideal para amostras com baixas concentrações de carbono e altas concentrações de paramagnéticos, deve ser capaz de dissolver grande parte da matriz mineral, e extrair os elementos paramagnéticos sem alterar significativamente a estrutura química do OC (Gélinas *et. al.* 2001). Segundo Rumpel, *et. al.* (2008), a desmineralização da amostra com HF ocorre devido à quebra de ligações Si-O, proporcionando uma subsequente solubilização do mineral. Porém, se pequenas moléculas orgânicas estiverem associadas a este mineral, podem ser dissolvidas e perdidos durante o tratamento.

Para estudos de carbono negro (BC) por NMR, além da retirada dos paramagnéticos, é necessário que a amostra sofra um pré-tratamento visando a oxidação de anéis aromáticos não condensados, que se não forem removidos da amostra, se sobrepõe ao sinal do BC (Gélinas *et. al.* 2001; Simpson *et. al.*, 2004), como por exemplo, a lignina, que possui como característica apresentar picos na região de 145-155 ppm (Lorenz, *et. al.*, 2006).

7.2. Seção experimental

7.2.1. Área de estudo

A área de estudo compreende a região noroeste da Baía de Guanabara, localizada atrás da Ilha do Governador, RJ, como mostrado no Capítulo 3, Seção 3.2.

7.2.2. Metodologia de Análise

O testemunho coletado no ponto BG-28 foi seccionados em laboratório, obtendo-se 30 segmentos de 2 cm. Para o estudo por SEM, foram utilizadas as frações correspondentes a 3, 15, 33, 39, 45, 51, 55, 59 e 71 cm de profundidade média. Já para o NMR, utilizaram-se os segmentos 3, 15, 39, 51, 59 e 71 cm.

A metodologia utilizada para a visualização e caracterização das partículas presentes nos seguimentos está descritas no capítulo 4, seção 4.3.

As amostras submetidas às análises de NMR foram previamente desmineralizadas com uma solução de HF/HCl para a retirada de paramagnéticos, concentrando assim o teor de matéria orgânica na amostra, acarretando em uma melhora na razão sinal-ruído (Gélinas *et. al.* 2001; Simpson *et. al.*, 2005) . Após serem analisadas, foram submetidas à oxidação química com solução de ácido acético e hipoclorito de sódio, para a retirada da matéria orgânica, principalmente lignina, possibilitando assim a determinação do BC. A metodologia utilizada encontra-se detalhada no capítulo 4, seção 4.4

7.3. Resultados e Discussões

7.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Todos os segmentos analisados apresentaram a presença de grande quantidade de matéria orgânica amorfa a qual, segundo Mendonça Filho *et. al.* 2003 *apud* Meniconi (2007), deriva de uma intensa atividade microbiológica no local. Além disso, foi observado um elevado conteúdo de diatomáceas (Figura 7.1). No segmento 3, notou-se a presença de um material semelhante a fibras (Figura 7.2), e a cristais (Figura 7.3). Embora estruturalmente diferentes, vê-se uma grande semelhança na composição química entre os dois materiais observados por EDX (Figuras 7.4 e 7.5), apresentando ambos elevados teores de C, O e Ca.



Figura 7. 1. Diatômáceas e material amorfo encontrados no segmento 3.

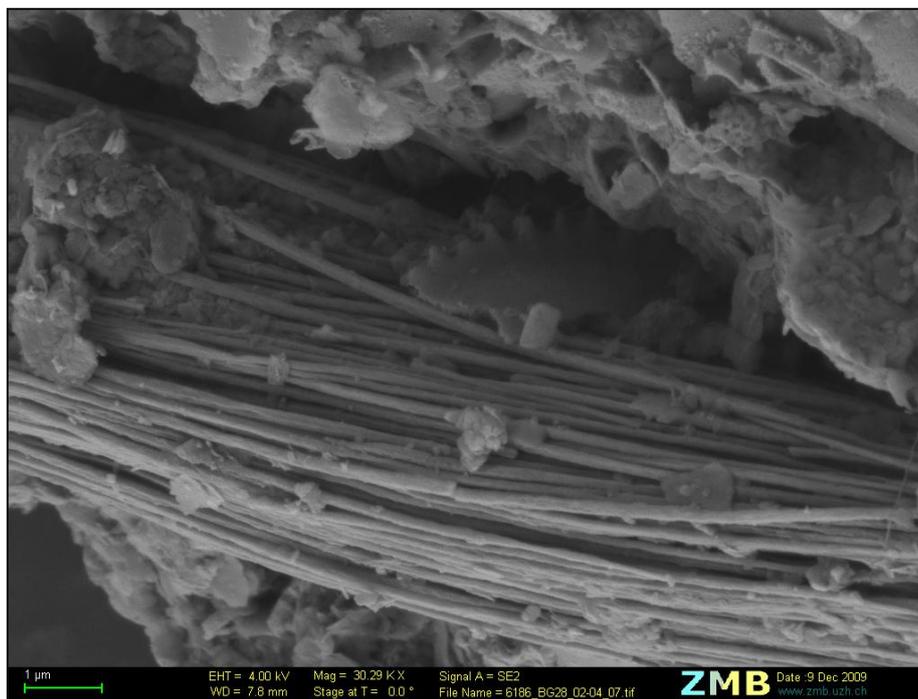


Figura 7. 2. Estrutura semelhante a fibras encontrada no segmento 3.

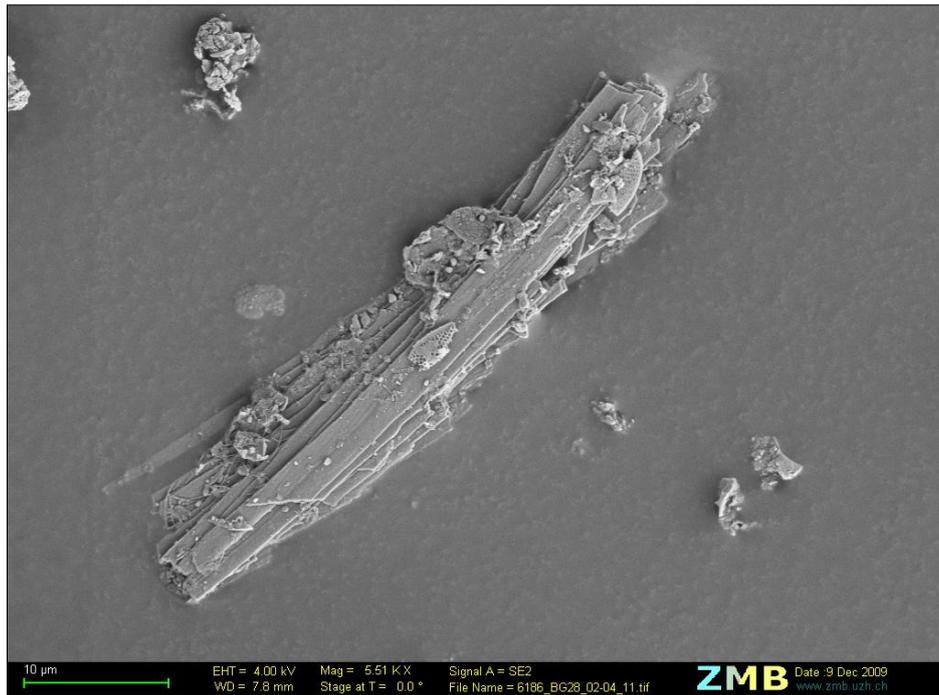


Figura 7. 3. Cristais observados no segmento 3.

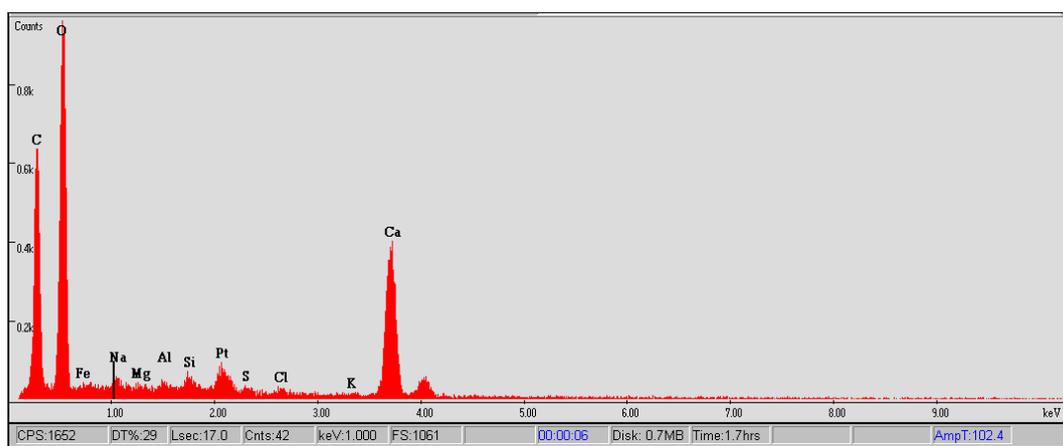


Figura 7. 4. EDX referente à composição das partículas semelhante a fibras mostrada na Figura 7.2.

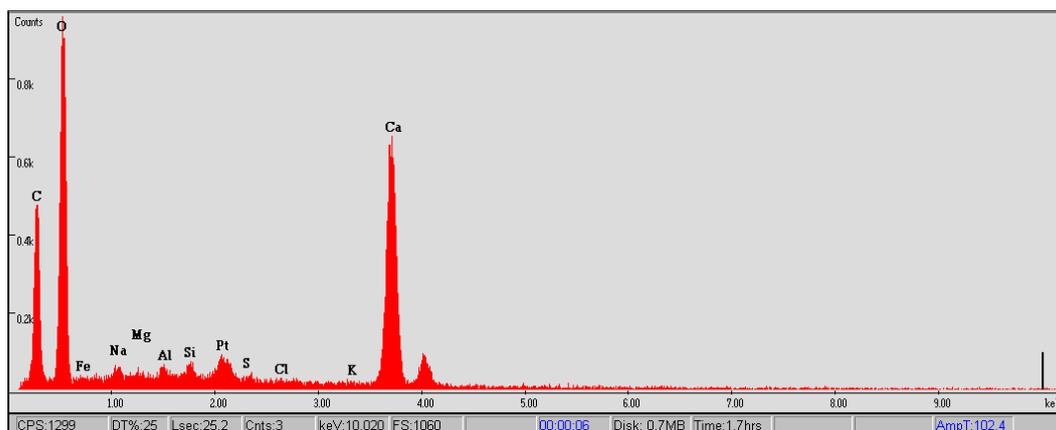


Figura 7. 5. EDX referente à composição do cristal observado na Figura 7.3.

De todas as amostras analisadas, somente na referente a 15 cm de profundidade, datada de 1993, encontraram-se partículas que pode ser atribuídas ao carbono negro, o que leva a crer, originário de queima de combustível fóssil, pois possui estrutura esférica menor que 1 μm com elevado teor de carbono (Elmqvist *et al.*, 2004; Andreae & Gelencsér, 2006).

A suspeita da presença de BC neste segmento se deu primeiramente a partir da identificação visual de pequenas esferas, de aproximadamente 1 μm (Figura 7.7) e por comparações feitas com trabalhos de Glaser *et al.*, 2000; Brodowski *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2002 (Figura 7.6). Sua confirmação foi baseada no elevado teor de C e O observado pelo EDX mostrado na Figura 7.8.

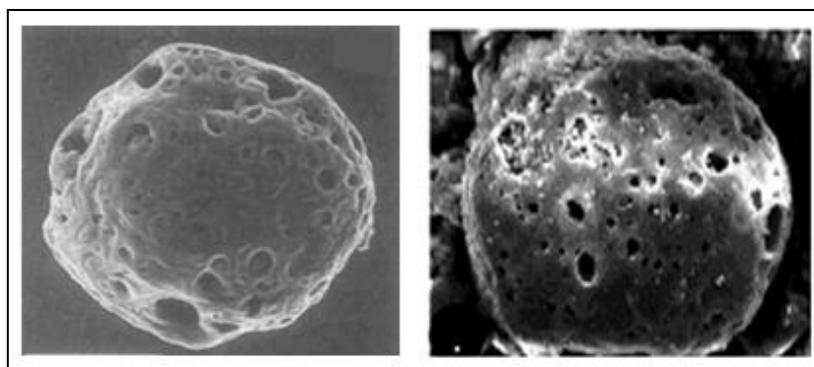


Figura 7. 6. (a) Microfotografia de partícula de BC esférica encontrado por Stoffyn-Egli *et al.* (1997) em amostras de cinzas de carvão e (b) microfotografia de partícula de BC esférica encontrado por Song *et al.* (2002) em sedimento de lagoa da cidade de Guangzhou, China.

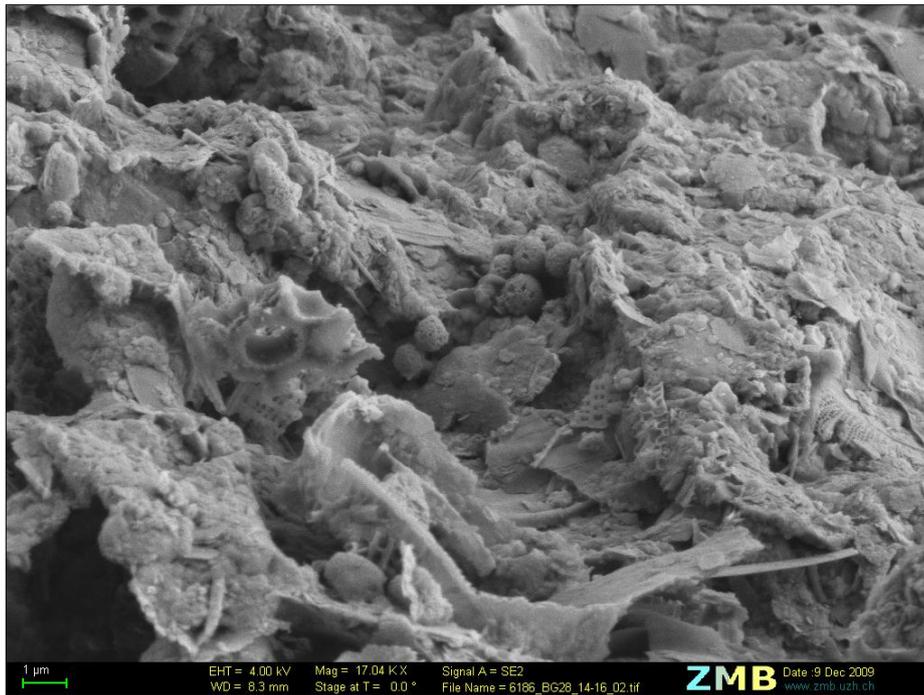


Figura 7. 7. Visualização das esferas correspondentes as partículas de BC encontradas no segmento 15 do testemunho BG-28.

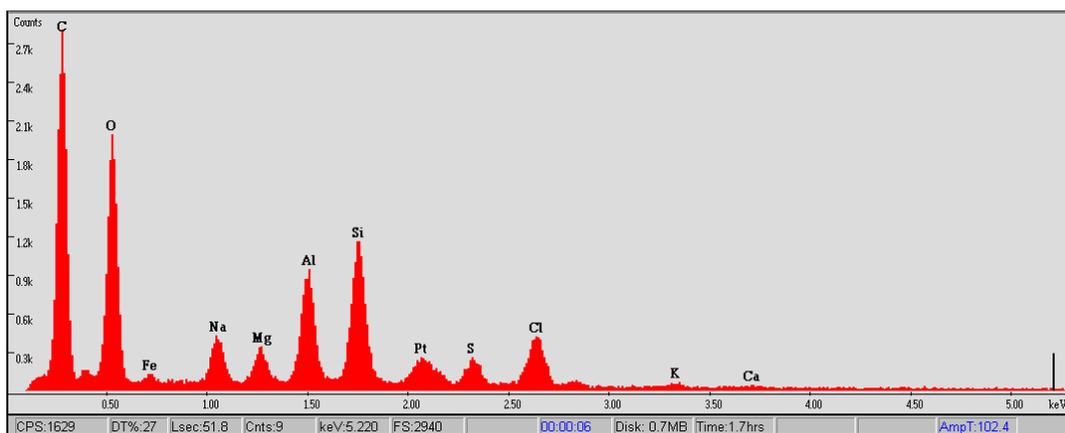


Figura 7. 8. EDX utilizada para a confirmação da presença de carbono negro encontrada no segmento 15 do testemunho referente ao ponto BG-28.

As análises de mapeamento (Figura 7.9) mostram o elevado conteúdo de carbono presente nas esferas em comparação com o restante do material no entorno, que aponta para a presença de cálcio, provavelmente na forma de carbonatos, sendo também observada a presença de oxigênio e alumínio (óxidos de alumínio).

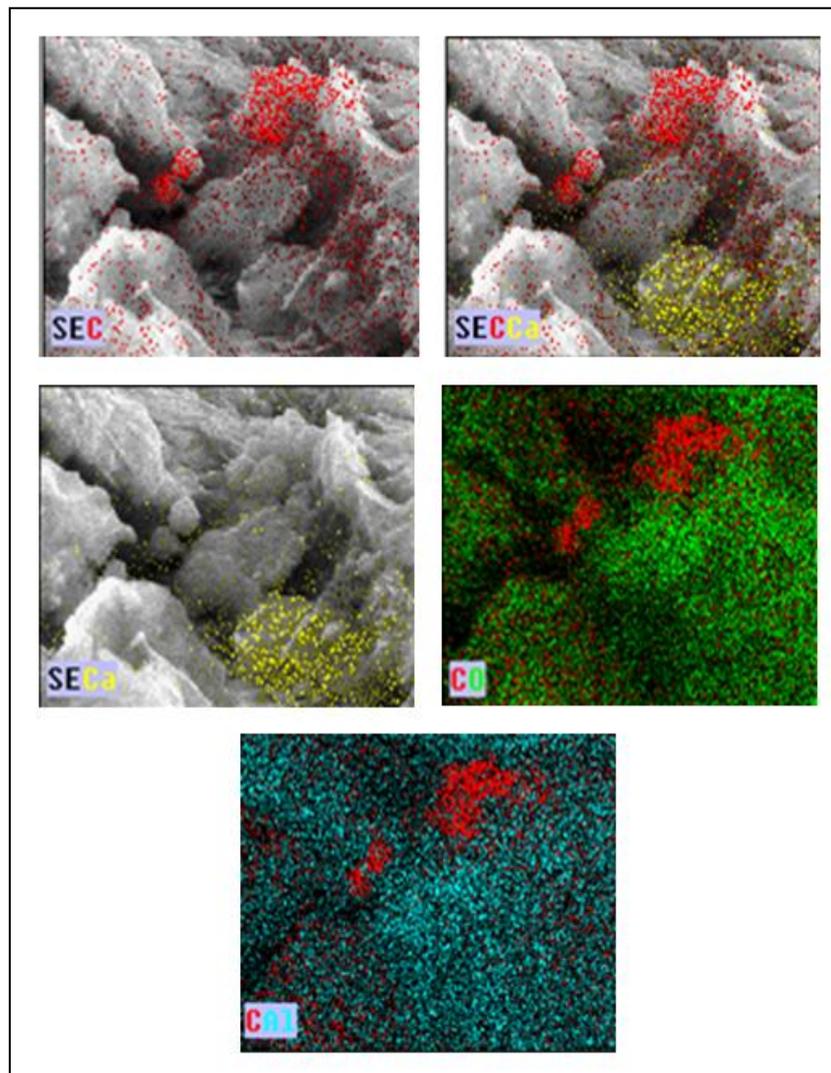


Figura 7. 9. Mapeamento da fração analisada referente ao seguimento 15, com destaque para a presença de C, Ca, O e Al.

A microscopia de uma fração do segmento 33, quando analisada em mais detalhes, proporcionou a suspeita da presença de BC (Figura 7.10) devido às esferas semelhantes àsquelas no segmento 15. Porém, ao fazer a confirmação através da composição química comprovou-se que não se tratava de BC, mas sim de material rico em sílica (Figura 7.11).

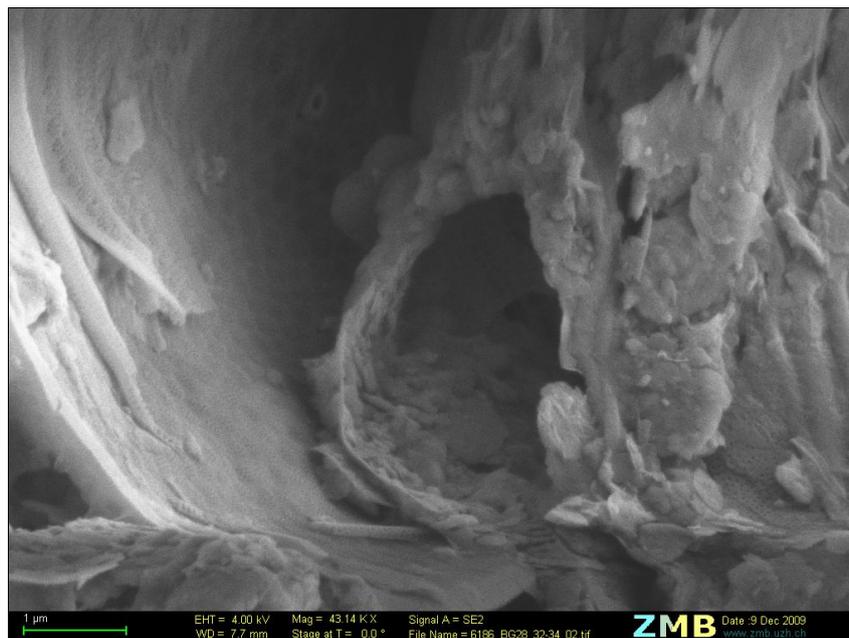


Figura 7. 10. Microfotografia de detalhes do segmento 33.

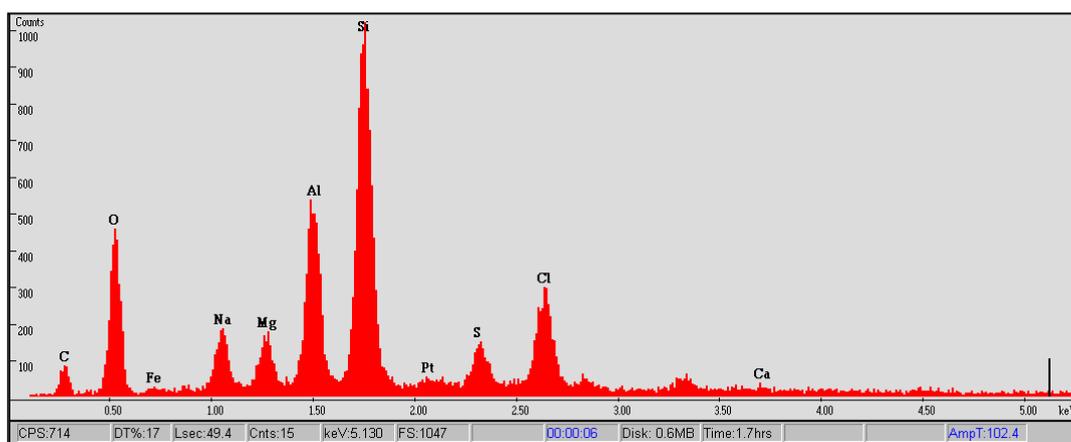


Figura 7. 11. EDX confirmativo da ausência de BC nas esferas analisadas do segmento 33.

A definição clássica retrata a argila como um material natural, terroso de granulação fina, que quando em contato com água apresenta certa maleabilidade. É um material formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, podendo ocorrer também com ferro e magnésio (Menezes *et. al.* 2008). Na amostra referente ao segmento 39 foi observado um conjunto de lâminas planares sobrepostas (Figura 7.12), as quais a análise de EDX (Figura 7.13) mostra ser de um material rico em sílica e alumínio o que permite identificar como argila sedimentar.

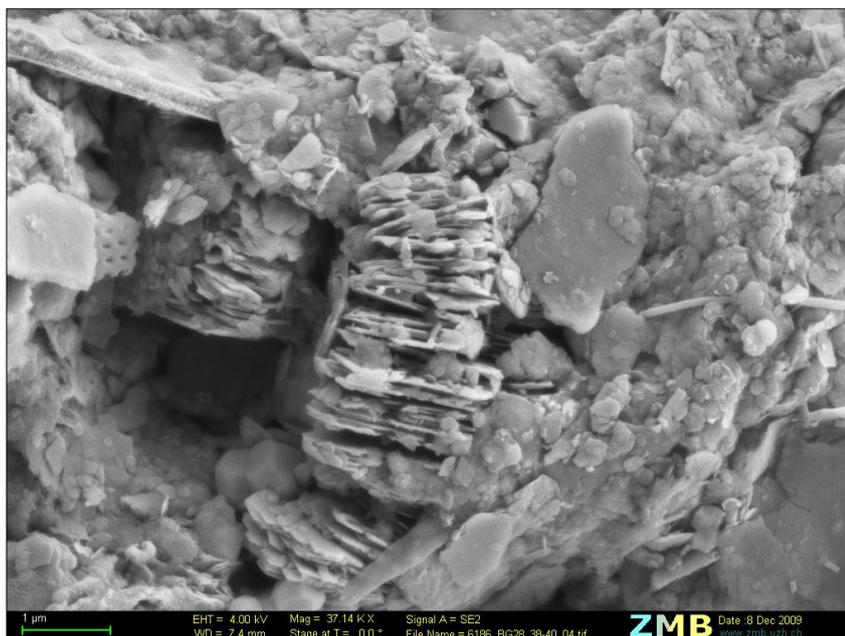


Figura 7. 12. Microfotografia de partícula de argila encontrada no segmento 39.

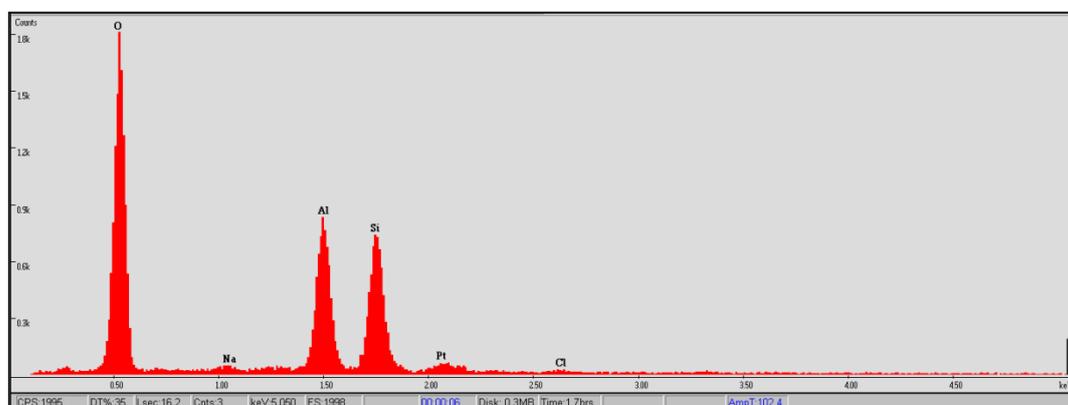


Figura 7. 13. EDX da partícula de argila encontrada no segmento 39.

No segmento 45, dentre as partículas visualizadas, o que chamou a atenção foi a presença de uma esfera também, assim como nos segmentos 15 e 33 apresentava menos de 1 μm (Figura 7.14). Porém ao buscar a composição química pelo EDX (Figura 7.15), comprovou ser referente a algum material rico em enxofre, possivelmente enxofre elementar ou mesmo pirita flamboidal.

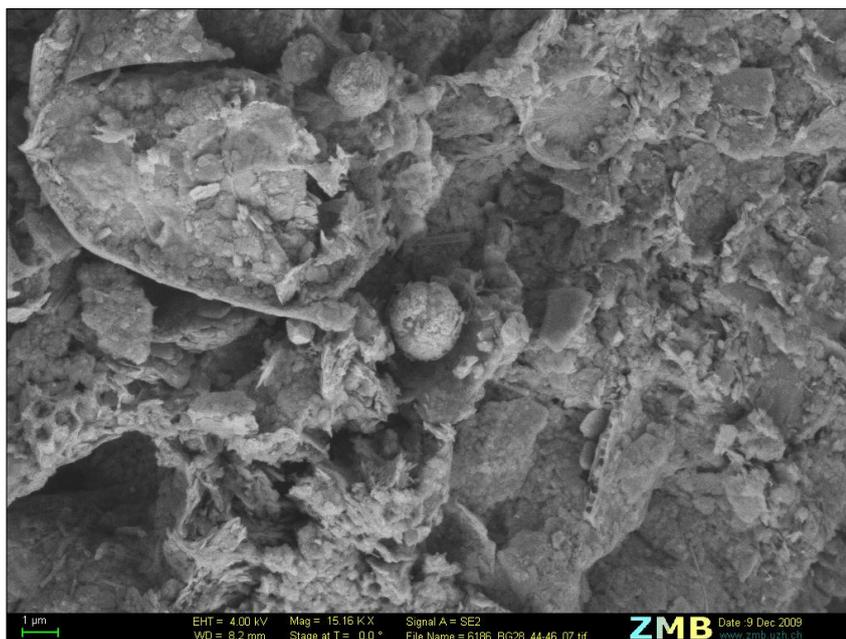


Figura 7. 14. Grupo de formações cristalinas e esfera visualmente associada ao BC presentes no segmento 45.

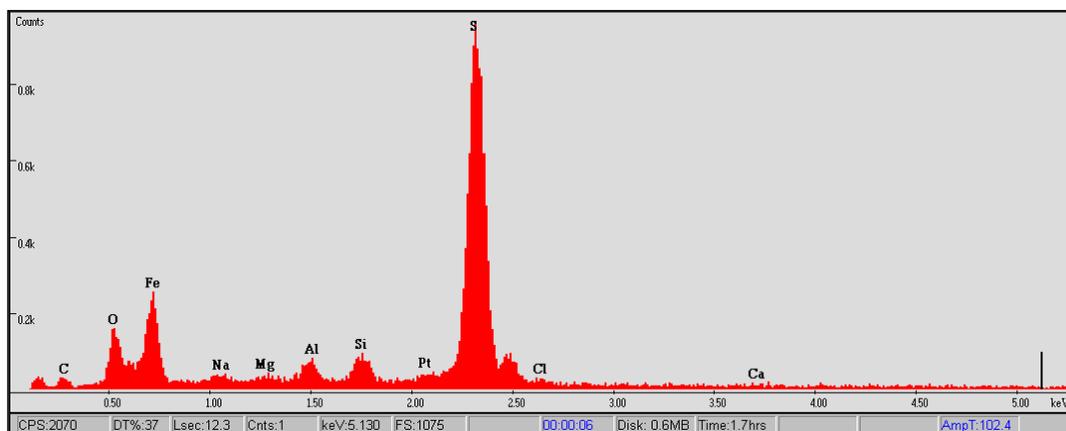


Figura 7. 15. EDX da esfera encontrada no segmento 45.

No segmento 51 foram encontradas estruturas morfológicamente semelhantes ao que Fernandes (2003) define como carbono negro e fuligem de diesel (Figura 7.16). Porém, o mapeamento por EDX mostra que a estrutura encontrada possui um elevado teor de oxigênio, sódio e enxofre, com pouca presença de carbono, podendo se tratar de formação de sulfato de sódio (Figura 7.17).

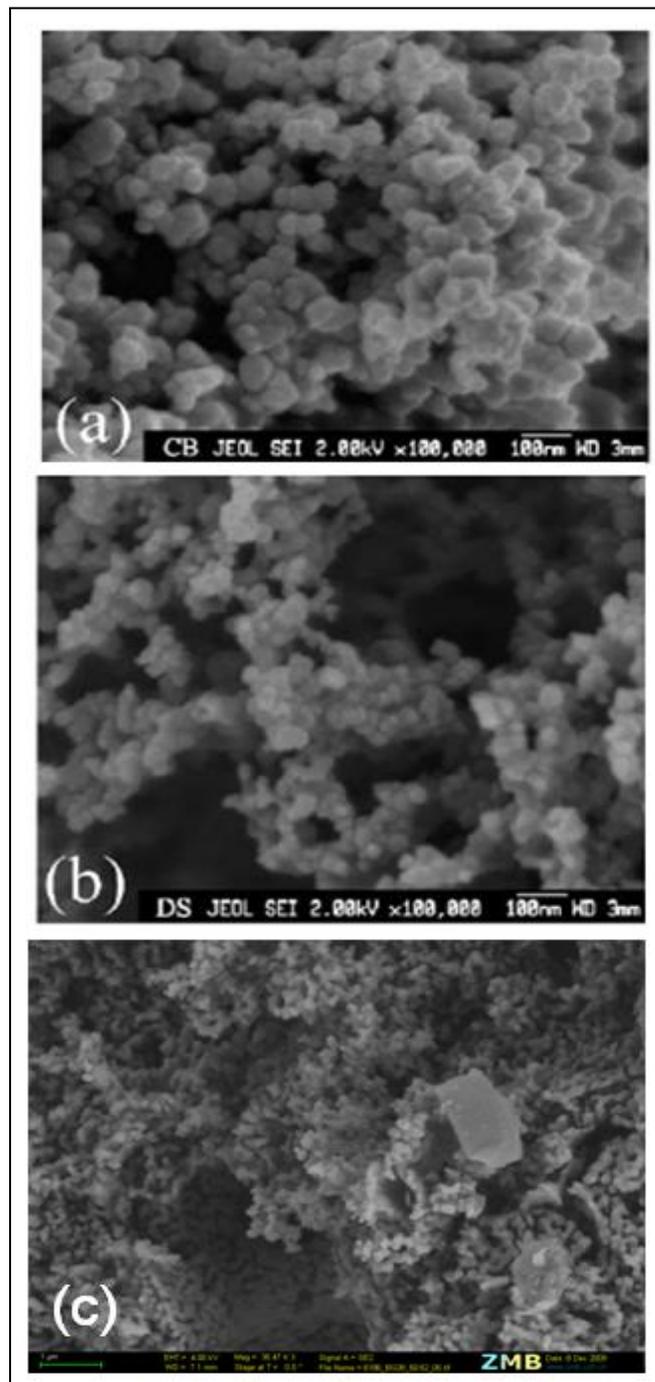


Figura 7. 16. Microfotografia de (a) BC industrial e (b) fuligem de diesel reportados por Fernandes et al. (2003) e (c) do material encontrado no segmento 51.

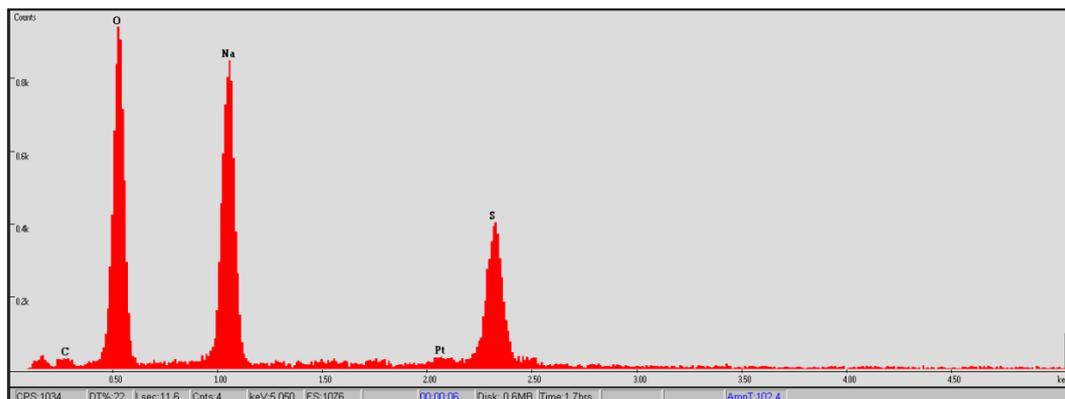


Figura 7. 17. EDX de partículas encontradas no segmento 51, referente à Figura 7.18.

Nos segmentos 55, 59 e 71 foram visualizadas matéria amorfa, diatomáceas e estruturas cristalinas.

Em todos os seguimentos há grande quantidades de relíquias de diatomáceas, algas que abundam em ambientes ricos em nutrientes.

7.3.2. Ressonância Magnética Nuclear

Segundo Lu *et. al.* (2000), Simpson *et. al.* (2004) e Mengchang *et. al.* (2008), o espectro de NMR ^{13}C é dividido em regiões da seguinte maneira: 0-50 ppm corresponde aos carbonos alquilados; o intervalo de 50-100 ppm é referente aos carbonos oxigenados alifáticos; os carbonos aromáticos estariam localizados entre 110-160 ppm; os fenóis e carboxilas correspondem de 150-190 ppm; já as carbonilas estariam representadas de 190-220 ppm.

Em todas as amostras analisadas foi observado um grande conteúdo de fração alifática antes da oxidação química, assim como a presença de anéis polissacarídeos, na região de 73 ppm, que de acordo com Lu *et. al.* (2000), estão relacionados à presença de celulose.

A presença de lignina pode ser observada em todas as amostras, deixando dúvidas apenas na amostra referente ao segmento 71, pois esta não apresentou picos na região de 150 ppm, referente aos fenóis. Segundo Lu *et. al.* (2000) e Simpson *et. al.* (2004), a presença de lignina está relacionada aos sinais observados na região de

56 ppm, que estão associados à presença de grupamentos metoxila, na região de 110-140 ppm sendo estes consistentes com a presença de carbonos aromáticos e também com os picos na região entre 10-40 ppm, associados a grupos metilas finais e ramificados (Simpson *et. al.*, 2004). A diminuição do sinal na região de aromáticos após a oxidação das amostras foi mais acentuada em algumas amostras do que em outras, como mostram as Figuras 7.18, 7.19 e 7.20, porém ocorreu em todas elas.

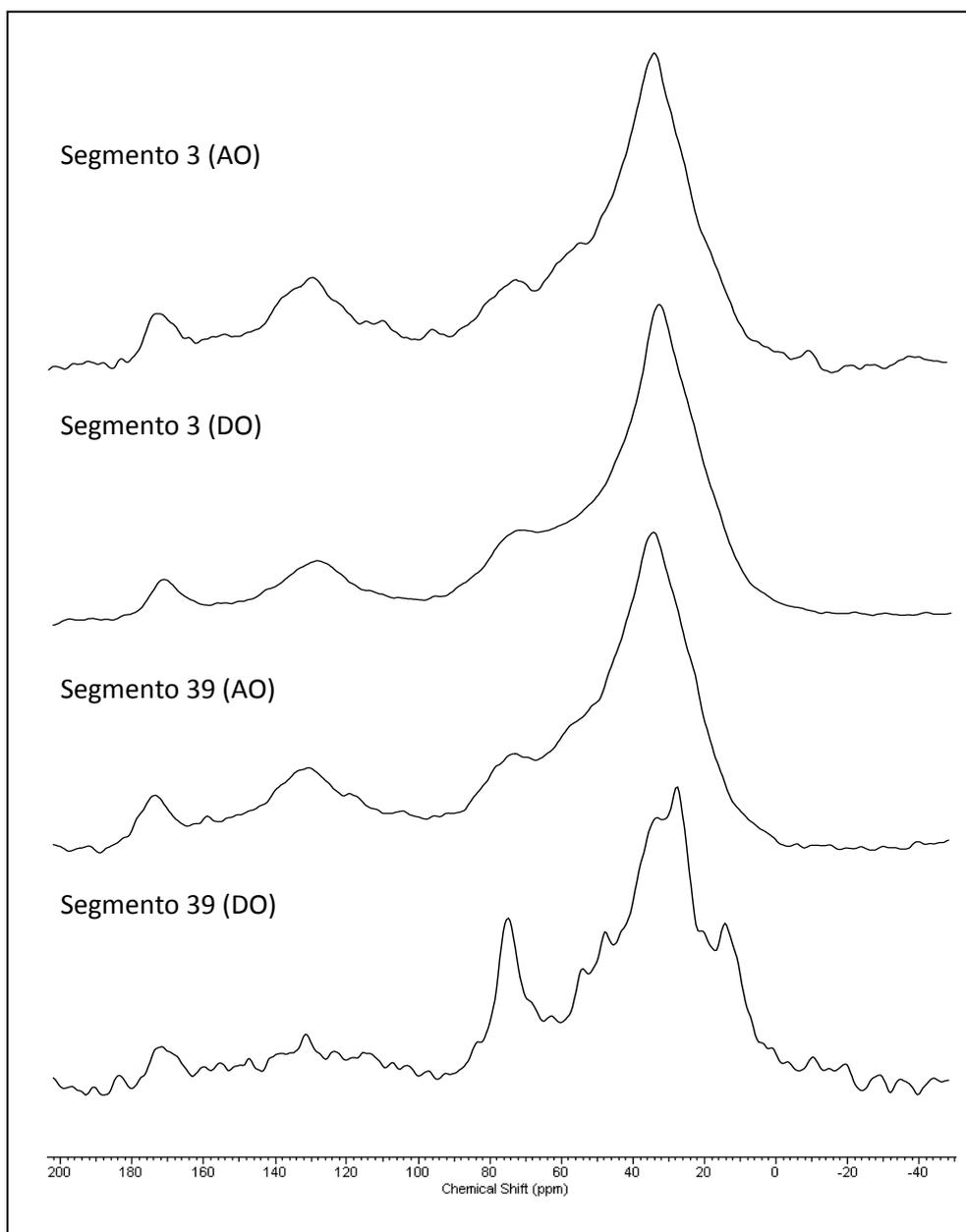


Figura 7. 18. Espectros de NMR dos segmentos 3 e 39 antes da oxidação (AO) e depois da oxidação (DO).

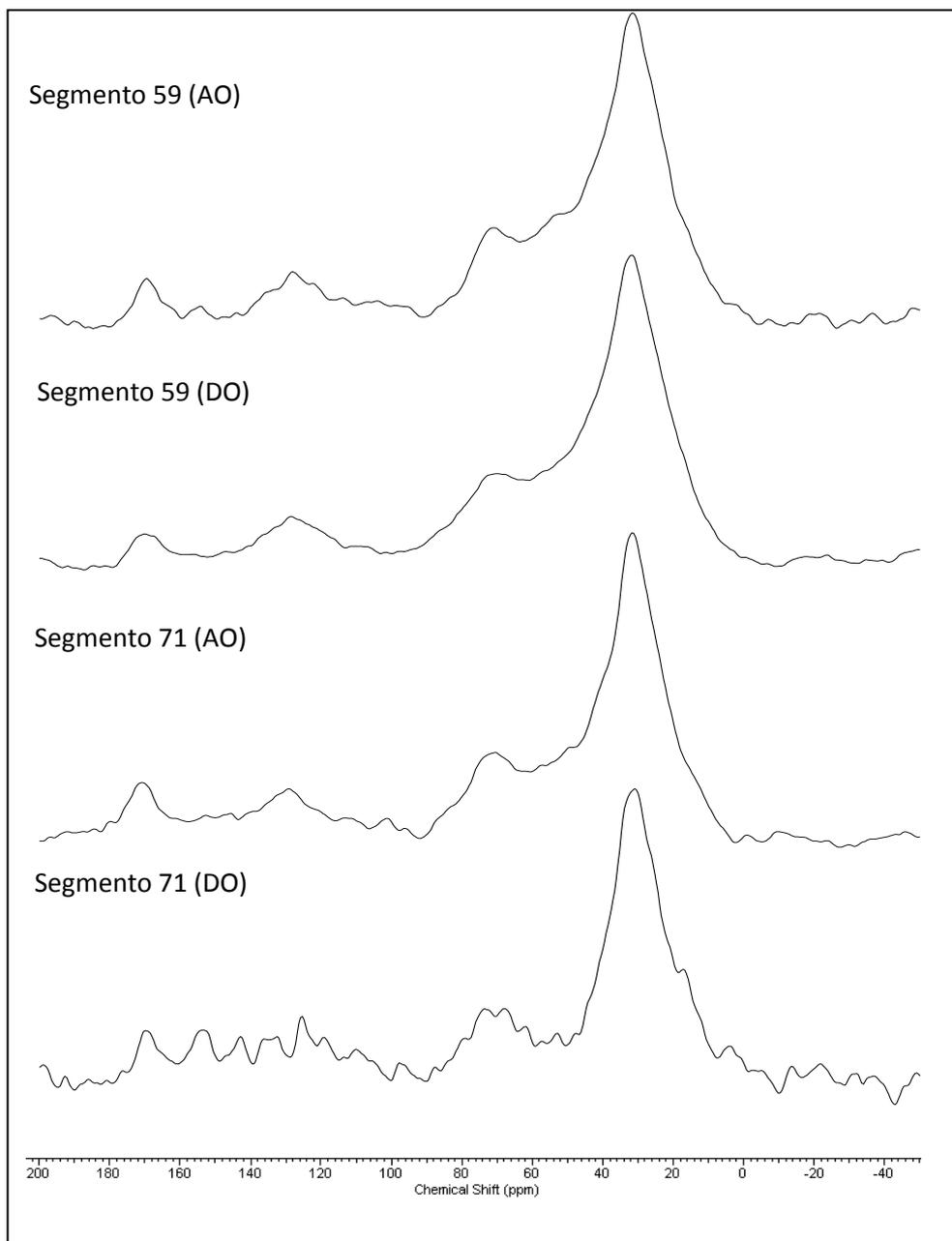


Figura 7. 19. Espectros de NMR dos segmentos 59 e 71 antes da oxidação (AO) e depois da oxidação (DO).

Segundo Simpson *et. al.*, (2004) considera-se que todo o componente aromático, compreendendo entre as regiões de 110-140 ppm, remanescente após o processo de oxidação química com hipoclorito e ácido acético é considerado carbono negro, sob as formas de carvão, fuligem, e outras formas inertes de carbono reduzido.

A quantificação de BC em matrizes complexas é impedida por problemas metodológicos relacionados à capacidade da determinação das frações de BC por cada método (Arranz, *et. al.*, 2009). O único método analítico estudado até então pelo qual é possível enxergar todas as regiões do contínuo do BC é o NMR (Masiello, 2004). Porém, ainda não se conseguiu uma metodologia analítica capaz de separar e quantificar cada fração de BC presente em uma amostra.

Embora todo o estudo realizado para a determinação de BC tenha sido semi-quantitativo, foi proposto fazer a análise do teor de carbonos quaternários e não-substituídos (^{13}C CP/MAS-NQS) presentes na região correspondente aos compostos aromáticos, do espectro de NMR, após a oxidação química, buscando uma elucidação do possível teor das espécies de carbono negro, separando-as em mais condensadas e as menos refratárias de acordo com o teor de carbonos quaternários e carbonos não-substituídos. A Tabela 7.1 mostra o teor de carbono aromático encontrado em cada segmento, assim como suas frações de carbono quaternário e carbono não-substituído. No anexo 7 está disponível a integração das áreas nas regiões utilizadas

Tabela 7. 1. Teor de carbono aromático presente em segmentos do testemunho BG 28 (longo) com os teores de carbono quaternário e não-substituído.

Amostra (Profundidade média em cm)	% Aromáticos antes de oxidar (110- 200 ppm)	% Aromáticos antes de oxidar (110- 140 ppm)	% Aromáticos depois de oxidar (110- 140 ppm)	% Aromáticos trisubstituídos depois de oxidar (Quaternários)	% Aromáticos não substituídos depois de oxidar	% Alifáticos
3	23,8	12	9,5	5	4,5	76,2
33	22,3	14	12	3	9	77,7
39	30,16	11,6	8	1	7	69,84
45	30,65	15,6	15,6	1,3	14,3	69,35
55	25,87	13,6	13	4,7	8,9	74,13
59	18,63	9,5	9,5	ND	ND	81,37
65	24,47	11,6	12	4,8	7,2	75,53
71	19,8	10,6	ND	ND	ND	80,2

ND: Não determinado

Devido ao fato do BC representar uma fração extremamente pequena de carbono presente nas amostras, não foi possível fazer a quantificação do percentual de carbono após o processo de oxidação da matéria orgânica não-BC nos segmentos 59 e 71, visto que este processo diminui substancialmente o conteúdo de carbono presente nas amostras, favorecendo interferências do tipo sinal-ruído. Os segmentos referente a 3 cm de profundidade média, apresentou distribuição equivalente as espécies mais refratárias e menos condensadas de BC. Os demais segmentos

analisados apresentaram maiores proporções de carbono não-substituído que de carbonos quaternários, sugerindo que a principal contribuição para o aporte de BC nesta região é o processo de queima de biomassa, originando um conteúdo de BC menos condensado (Masiello, 2004). Porém, não se pode desprezar o fato de as partículas de BC provenientes de processos de combustão de combustíveis fósseis são facilmente transportadas e depositadas longe de suas fontes de emissão, visto que são partículas menores e mais leves que as partículas provenientes de combustão de biomassa, que possuem como característica a deposição próximo às suas fontes de emissão.

7.4. Conclusões

O estudo feito através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), junto com a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) possibilitou uma maior compreensão das características do material presente nas amostras de sedimento da Baía de Guanabara, mostrando a presença abundante de matéria amorfa e diatomáceas centricas, que são comumente encontradas em ambientes marinhos.

Embora tenha sido possível a visualização de partículas de BC e sua confirmação através do EDX, é sugerido para estudos posteriores a realização de um pré-tratamento da amostra de forma que fique mais concentrada no conteúdo de BC, facilitando assim a sua visualização, visto que de nove amostras analisadas, somente em uma foi possível a identificação visual deste material.

A partir da comparação entre os espectros de NMR pré e pós-oxidação foi possível confirmar a interferência do material aromático, presente nas amostras sem a oxidação, na determinação de BC por NMR.

Embora não tenha sido possível a determinação de cada fração do contínuo de BC, a análise de ^{13}C CP/MAS-NQS se confirmou como uma ferramenta útil na compreensão do tipo de BC presente nas amostras de sedimento, possibilitando, a partir dos teores de carbonos quaternários e não substituídos, estimar as espécies de BC mais refratárias das menos condensadas, visto que dentre as técnicas analíticas utilizadas atualmente ainda permitem fazer a quantificação de cada espécie de BC contida nas amostras.