



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR**  
**CURSO DE OCEANOGRAFIA**

**RENAN GOMES CRISÓSTOMO DA SILVEIRA**

**AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL UTILIZANDO HIDROCARBONETOS DE  
PETRÓLEO COMO MARCADORES DE FONTES - LAGOA DO CATU, AQUIRAZ -  
CE**

**FORTALEZA**

**2013**

RENAN GOMES CRISÓSTOMO DA SILVEIRA

**AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL UTILIZANDO HIDROCARBONETOS DE  
PETRÓLEO COMO MARCADORES DE FONTES - LAGOA DO CATU, AQUIRAZ -  
CE**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA

2013

AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL UTILIZANDO HIDROCARBONETOS DE  
- LAGOA DO CATU, AQUIRAZ -  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Rui Simões de Menezes

---

S591a Silveira, Renan Gomes Crisóstomo da.  
Avaliação de impacto ambiental utilizando hidrocarbonetos de petróleo como marcadores de fontes: Lagoa do Catu, Aquiraz - CE / Renan Gomes Crisóstomo da Silveira. – 2013.  
47 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2013.

Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Impacto ambiental. 2. Hidrocarbonetos - marcadores. 3. Lagoa do Catu, Aquiraz. I. Título.

CDD 363.7

---

Orientador Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Ac 134771  
Rj 14078090

FORTALEZA

2013

RENAN GOMES CRISÓSTOMO DA SILVEIRA

AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL UTILIZANDO HIDROCARBONETOS DE  
PETRÓLEO COMO MARCADORES DE FONTES - LAGOA DO CATU, AQUIRAZ -  
CE

Monografia submetida à Coordenação do  
Curso de Oceanografia, da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito para  
obtenção do grau em Oceanografia.

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Lidriana de Souza Pinheiro  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Consuelo Maria Crisóstomo, que  
merecia algo melhor.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Celina Crisóstomo, pela atenção, cuidado e cobrança que foram concedidos a mim desde os meus primeiros anos de estudo. Mãe, sem a sua parceria eu jamais teria alcançado este objetivo.

Ao meu pai, Reinaldo Brasil da Silveira, por ter me passado os valores que enobrecem o ser humano e por ter dado o suporte financeiro que me foi necessário.

À minha irmã, Rayane Crisóstomo, pela sua amizade e disponibilidade de sempre em me ouvir e incentivar.

À minha tia, Marina Crisóstomo, que compareceu em todos os momentos nos quais meu pai não pôde, sendo assim fundamental por toda educação que recebi até hoje.

À minha avó e aos meus tios e tias da família Crisóstomo, por serem pais e mães nos momentos que precisei.

À minha namorada, Mariah Borges, por ter surgido em minha vida e ter me dado apoio, compreensão e amor incondicionais.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), por ter me fornecido estudo gratuito durante esses quatro anos de curso.

Ao Corpo Docente do curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar – Labomar, pelos ensinamentos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Rivelino Martins Cavalcante, pela oportunidade me dada de fazer parte de seu laboratório e por todos os conhecimentos fornecidos de uma maneira sempre generosa e simpática.

Aos meus amigos que fazem ou que um dia fizeram parte do Laboratório de Contaminantes Orgânicos (LACOr) Danielle, Gabrielle, Lucas, Márcia, Pollyana, especialmente Allyne, Wersângela e André pela ajuda, conhecimento e momentos de descontração, assim como a amiga Cibele do Laboratório de Oceanografia Geológica. Galera, cada um de vocês, com seus conhecimentos e auxílios particulares foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

E por fim, à minha turma de oceanografia (2009.1), que tive o prazer e a sorte de participar. Amigos, muitos de vocês são responsáveis pelos maiores momentos de alegria que tive em minha vida e serão sempre lembrados como uma família.

OBRIGADO!

*[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]*

“Pouco importa o julgamento dos outros. Os seres são tão contraditórios que é impossível atender às suas demandas. Tenha em mente simplesmente ser autêntico e verdadeiro.” (Dalai Lama)

## RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) fazem parte de um grupo de compostos denominados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e apresentam propriedades que têm impactado o meio ambiente. Embora esse potencial poluidor seja conhecido, há poucos estudos sobre a distribuição de HPAs nos ecossistemas brasileiros. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o impacto de atividades humanas na Lagoa do Catu, localizada no município de Aquiraz – CE, utilizando HPAs como marcadores moleculares orgânicos para determinar fontes específicas, como também determinar a concentração e a classe de HPAs em sedimento superficial e avaliar o risco ecológico desses contaminantes. Foram escolhidos quatro pontos de coleta de sedimento na Lagoa do Catu e o somatório de suas concentrações de HPAs variou de 31,5 µg/Kg a 347,2 µg/Kg. Para diferenciar as fontes de origem de tais contaminantes foram utilizadas razões de diagnósticos. Para a distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas foram utilizados razões de concentrações dos HPAs de alta e baixa massa molar, que indicaram aporte de fontes pirolíticas e razões entre FEN/ANT, FLT/PIR, ANT/(ANT + FEN) e FLT/(FLT + PIR) que indicaram predominância de fontes petrogênicas. Para a distinção de fontes naturais e antrópicas foi utilizada a razão  $PER/\Sigma\text{HPAs}$  de 5 anéis. O resultado dessa razão mostrou predomínio de aporte natural. Na avaliação ambiental do risco ecológico foi observado que nenhum dos pontos apresentou nível capaz de acarretar toxicidade ou causar efeitos biológicos adversos.

**Palavras-chave:** Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Potencial poluidor. Atividades humanas. Marcadores Moleculares Orgânicos.

## ABSTRACT

The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are part of a group of compounds called Persistent Organic Pollutants (POPs) and have properties that have impacted the environment. Although this potential polluter is known, there are very few studies on the distribution of PAHs in the ecosystems of the country. Thus, this study aims to evaluate the impact of human activities on Catu Lagoon, located in the municipality of Aquiraz - CE, using PAHs as organic molecular markers to determine specific sources, but also determine the concentration and the class of PAHs in superficial sediment and assess the ecological risk of these contaminants. Four points were chosen for collecting sediment in the Catu Lagoon and the sum of their concentrations of PAHs ranged from 31.5  $\mu\text{g} / \text{kg}$  to 347.2  $\mu\text{g} / \text{kg}$ . To distinguish the sources of origin of such contaminants were used diagnostic ratios. To distinguish pyrolytic and petrogenic sources were used ratios of PAH concentrations of high and low molecular weight, which indicated pyrolytic input sources and ratios FEN / ANT, FLT / PIR ANT / (ANT + FEN) and FLT / (FLT + PIR) which indicated a predominance of petrogenic sources. For the distinction of natural and anthropogenic sources was used PER /  $\Sigma$ HPAs of 5 rings. The result of this ratio showed a predominance of natural input. In the environmental assessment of ecological risk was observed that none of the points presented level capable of causing toxicity or cause adverse biological effects.

**Keywords:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Potential polluter. Human activities. Organic Molecular Markers.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVO.....	15
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1	Área de estudo.....	16
3.2	Validação da metodologia cromatográfica.....	17
3.3	Procedimento experimental.....	17
3.3.1	<i>Solventes e padrões</i> .....	17
3.3.2	<i>Limpeza do material</i> .....	18
3.3.3	<i>Amostragem</i> .....	18
3.3.4	<i>Técnica de extração</i> .....	19
3.3.5	<i>Clean-up</i> .....	20
3.3.6	<i>Condições cromatográficas para determinação de HPAs</i> .....	20
3.4	Determinação do teor de carbono orgânico e matéria orgânica.....	22
3.5	Análise granulométrica.....	22
3.5.1	<i>Peneiramento úmido e pipetagem</i> .....	22
3.5.2	<i>Peneiramento seco</i> .....	23
3.6	Controle de qualidade.....	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1	Validação da metodologia cromatográfica.....	25
4.1.1	<i>Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos</i> .....	25

4.1.1.1	<i>Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção</i> .....	25
4.1.2	<i>Validação do método de análise de HPAs por CG-MS</i> .....	26
4.1.2.1	<i>Fidelidade</i> .....	26
4.1.2.2	<i>Faixa de linearidade</i> .....	27
4.1.2.3	<i>Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)</i> .....	29
4.1.2.4	<i>Recuperação do padrão surrogate</i> .....	30
4.2	<i>Distribuição de HPAs na Lagoa do Catu</i> .....	31
4.2.1	<i>Concentração de HPAs em sedimento</i> .....	31
4.2.2	<i>Identificação de fontes</i> .....	32
4.2.2.1	<i>Distinção entre aportes naturais e aportes antrópicos</i> .....	33
4.2.2.2	<i>Distinção entre fontes petrogênicas e pirolíticas</i> .....	34
4.3	<i>Granulometria</i> .....	36
4.4	<i>Matéria orgânica</i> .....	38
4.5	<i>Avaliação da forma de deposição dos HPAs na Lagoa do Catu</i> .....	39
4.6	<i>Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico dos HPAs no meio ambiente</i> .....	40
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	42
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

O aporte de contaminantes em ambientes aquáticos têm levado sérias consequências negativas à balneabilidade, fauna, flora, atividades pesqueiras e turismo, pois eles podem causar intoxicação dos seres presentes nesses ambientes (COLLINS *et al.*, 1998), principalmente quando se tratam de ecossistemas costeiros, já que a costa costuma ser o destino final da água vinda do continente, como por exemplo, através de rios e galerias de águas pluviais (BÍCEGO *et al.*, 2008). Os compostos orgânicos também compartilham dessa preocupação devido a sua capacidade de bioacumulação, distribuição e intoxicação em organismos (ANDRADE, 2012)

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são estudados não só pelo seu potencial poluidor, como também pela sua capacidade de serem utilizados como marcadores moleculares de fontes, sendo elas antrópicas (pirogênicas ou petrogênicas) e naturais (biogênicas ou petrogênicas) (KENNISH, 1996; EGANHOUSE, 1997; ANDRADE, 2012).

Marcadores moleculares são, geralmente, moléculas hidrofóbicas e suas estruturas podem ser relacionadas a origens específicas, o que necessariamente indica a presença de uma fonte específica (MEYERS, 1976; EGANHOUSE, 1997). Esses compostos são bastante resistentes aos processos do intemperismo e da biodegradação, sendo assim compostos relativamente estáveis no ambiente (EGANHOUSE, 1997). Se o composto usado como marcador molecular não for específico de uma única fonte, a abundância relativa do marcador entre essas fontes implicará como o mesmo deverá ser usado (SEYFFERT, 2008).

Como exemplo de marcadores moleculares, os HPAs fazem parte de um grupo de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs) os quais têm impactado o meio ambiente e, por esse motivo, são alvo de numerosas pesquisas (MACDONALD *et al.*, 2005). Esses compostos podem chegar aos ambientes aquáticos por meio de derramamento de petróleo, combustão de material fóssil, descarga industrial, queima pirolítica (motor de combustão) e através de fontes não pontuais, tais como escoamento urbano (*runoff*) e deposição atmosférica, já que são contaminantes que também são distribuídos ao meio pela dispersão

atmosférica como subprodutos da combustão incompleta de combustíveis fósseis ou da pirólise de material orgânico, desta forma não são somente encontrados em áreas urbanas e rurais, como também em áreas remotas, longe de suas fontes (GRICIUTE, 1978; WANG, FINGAS e PAGE, 1999; YUNKER *et al.*, 2002; MACDONALD *et al.*, 2005).

Alguns estudos apontam que HPAs apresentam potencial cancerígeno e mutagênico, além de elevada persistência no meio ambiente, por conta de sua estabilidade. Por isso, pesquisas sobre esses compostos e suas fontes são extremamente necessárias (NEFF, 1979; FARRINGTON, 1989; IARC, 2012). De acordo com esses potenciais maléficos que os HPAs apresentam a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) recomenda o monitoramento de 16 HPAs prioritários, como apresentados na Figura 1: naftaleno (NAF), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FL), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (INcdP), dibenzo[a,h]antraceno (DahA) e benzo[g,h,i]perileno (BghiP).

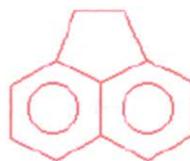
Figura 1 Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários



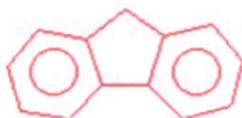
naftaleno



acenaftileno



acenafteno



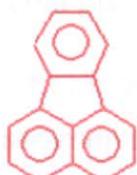
fluoreno



fenantreno



antraceno



fluoranteno



pireno



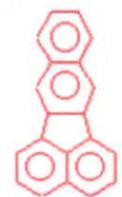
benz[a]antraceno



criseno



benzo[b]fluoranteno



benzo[k]fluoranteno



benzo[a]pireno



indeno[1,2,3-cd]pireno



dibenz[a,h]antraceno



benzo[g,h,i]perileno

Fonte: ANDRADE, 2012

Destes, o benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno são classificados pela Agência Internacional para Pesquisa de Câncer (IARC), como os que têm os maiores potenciais cancerígenos, sendo o maior potencial do benzo(a)pireno (WILD, 1995).

Altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água estão entre as características físico-químicas gerais dos HPAs. Tais características determinam a distribuição e o comportamento desses compostos na atmosfera, água, sedimento, solo, biota e as características podem variar de acordo com o peso molecular, pois a solubilidade em água e a pressão de vapor são inversamente proporcionais ao peso molecular.

Entre os processos de partição dos HPAs no ambiente, a partição entre água e sedimento está entre os mais importantes em termos de distribuição e grande parte dos compostos químicos tem afinidade pelas partículas do sedimento, logo é possível ter um registro dos aportes provenientes de atividades antrópicas no sedimento, que acabam por lesar a saúde da biota ali presente (BAUDO *et al.*, 1990; CHEN e WHITE, 2004).

A Lagoa do Catu se caracteriza como uma lagoa costeira, sendo assim um ambiente que resulta do fechamento, mais ou menos permanente, da conexão com o mar. Apesar de nos dias atuais a conexão entre o mar e a Lagoa do Catu ser artificial, anteriormente essa conexão era mais evidente, o que a classifica como lagoa costeira.

O presente trabalho apresenta uma avaliação da distribuição espacial dos HPAs na Lagoa do Catú – CE, realizando, por conseguinte, relações de diagnóstico de HPAs para avaliar as contribuições relativas de fontes impactantes.

## 2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o impacto de atividades humanas na Lagoa do Catu, localizada no município de Aquiraz, Região Metropolitana de Fortaleza, utilizando marcadores moleculares orgânicos como determinantes de fontes específicas e avaliação do impacto ambiental. Para tal serão necessários os seguintes objetivos específicos:

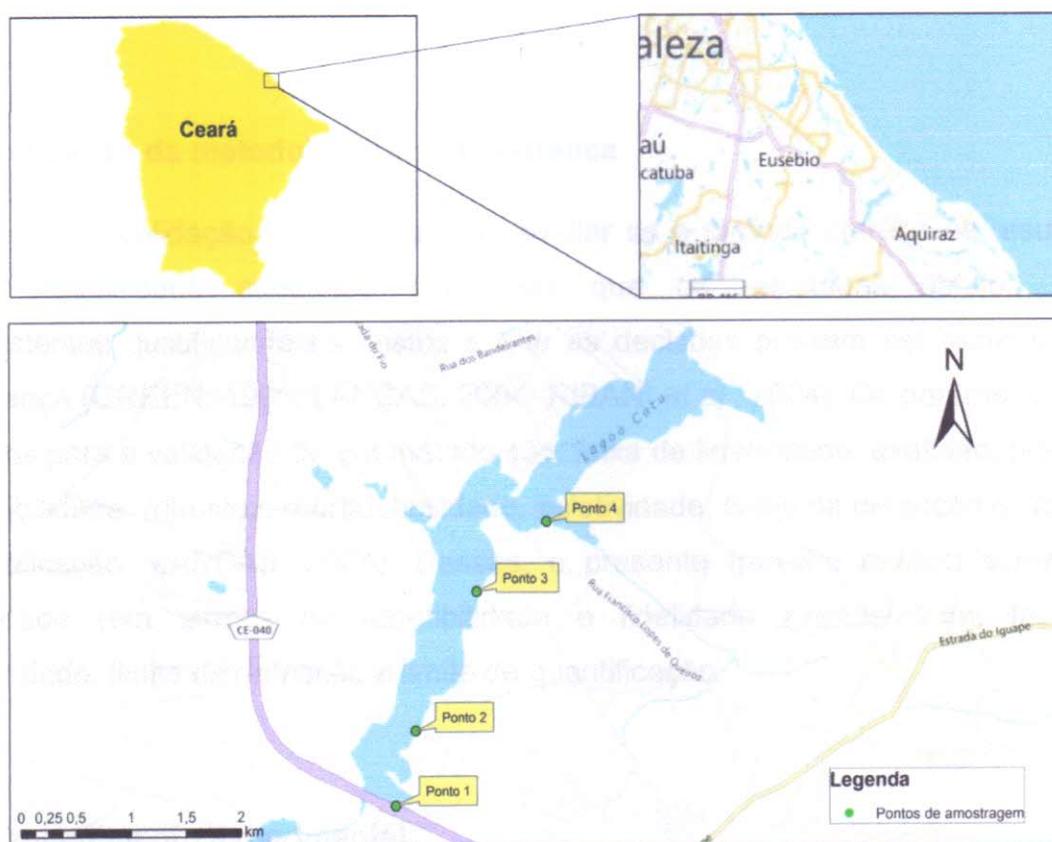
- Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento superficial;
- Identificação das fontes de hidrocarbonetos no ambiente utilizando marcadores moleculares específicos e razões diagnósticas;
- Avaliação do impacto ambiental, baseado no risco ecológico.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudo

A Lagoa do Catu está situada no município de Aquiraz, dentro da Região Metropolitana de Fortaleza. Esta área se encontra aproximadamente nas coordenadas 3°55'50"S e 38°22'08"W (Figura 2).

Figura 2 - Lagoa do Catu e localização dos pontos de coleta



Fonte: Google maps

A Lagoa está localizada a 26 km de Fortaleza- CE e, o acesso é feito através da rodovia CE- 040.

Com uma área de aproximadamente 2,43 km<sup>2</sup>, perímetro de 17,43 km e volume de 7.455.610m<sup>3</sup>, a Lagoa do Catu é responsável por parte do abastecimento (cerca de 30%) da sede do município de Aquiraz (PINHEIRO e CABRAL, 2007; GOMES, PEREIRA e MORAIS, 2008).

A lagoa sofre impactos tanto naturais quanto antrópicos ao longo dos anos, pois além do barramento através do campo de dunas móveis, uma barragem do tipo Passagem Molhada foi construída reduzindo assim o fluxo de água para a lagoa (PINHEIRO e MORAIS, 2009). Aliado a isso, a área passa por uma intensa ocupação com construções de pousadas, casas de veraneio, restaurantes e condomínios. Essa especulação imobiliária nas áreas adjacentes à Lagoa do Catu tem causado uma preocupação quanto à dinâmica do ambiente (GOMES, PEREIRA e MORAIS, 2008).

### **3.2 Validação da metodologia cromatográfica**

A validação é realizada para avaliar se o método oferece os resultados com credibilidade adequada garantindo que os resultados obtidos sejam consistentes, justificando os custos e que as decisões possam ser tomadas com confiança (GREEN, 1996; LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004). Os parâmetros mais usados para a validação de um método são: faixa de linearidade, exatidão, precisão, repetibilidade, robustez, reprodutibilidade, seletividade, limite de detecção e limite de quantificação (LANÇAS, 2004). Desses, o presente trabalho avaliou somente a fidelidade (em termos de repetibilidade e fidelidade intermediária), faixa de linearidade, limite de detecção e limite de quantificação.

### **3.3 Procedimento experimental**

#### **3.3.1 Solventes e padrões**

Os solventes usados foram o hexano, acetato de etila, dicloro-metano (DCM) e acetona. O padrão *surrogate*, composto por Naftaleno deuterado (NAF-D); Acenafteno deuterado (ACE-D); Fenantreno deuterado (FEN-D); Criseno deuterado (CRI-D); Perileno deuterado (PER-D), usado para avaliar a eficiência da extração apresenta 99,5 e 99,9% de pureza, assim como o padrão interno (Azobenzeno).

Foi utilizada também sílica gel (70-230 mesh), cobre em pó, alumina e sulfato de sódio anidro.

Além deles, foram utilizados padrões da marca *Sigma-Aldrich* (USA) dos 16 HPAs prioritários recomendados pela USEPA, apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza.

A curva analítica foi preparada com a diluição dos padrões em uma mistura de solventes (hexano, DCM e acetato de etila), nas concentrações de 0,1; 10; 20; 50; 200 e 500 µg/L.

### **3.3.2 Limpeza do material**

A limpeza do material é de grande importância, pois garante a exclusão de contaminantes ou interferentes que possam ser prejudiciais na análise.

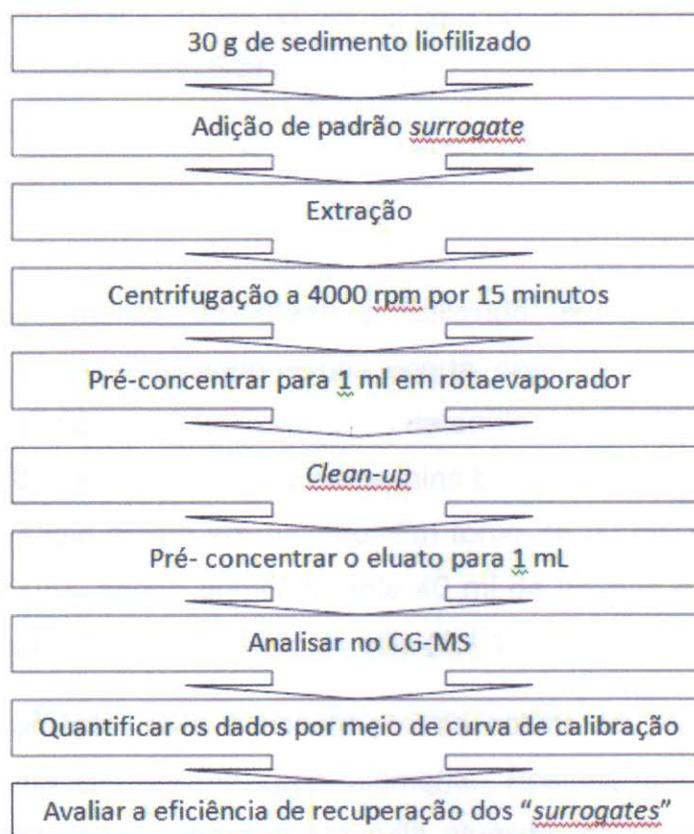
Todo o material (vidrarias e objetos) usado neste trabalho foi mergulhado em solução de detergente Extran 5%v/v por 24 horas, enxaguados com água destilada, lavados com acetona e transferidos para a estufa, onde permaneceram por 24 horas. O reagente sulfato de sódio anidro, a sílica gel e a alumina, foram aquecidos a 200°C por 12 horas para serem ativados. O cobre em pó foi ativado através da lavagem com 40 mL de ácido clorídrico 0,1M, 40 mL de acetona e acondicionado por imersão em hexano.

### **3.3.3 Amostragem**

A coleta das amostras foi realizada em uma única etapa, no mês de novembro de 2012. Foram selecionados quatro pontos na Lagoa do Catu (Figura 2), sendo eles o ponto 01, que é o ponto mais próximo da estrada, ponto 02 e ponto 03, que têm maior proximidade às residências e, por fim, o ponto 04, que está mais próximo à duna.

Material de alumínio, inerte ao analito de interesse, foi utilizado para a coleta e armazenamento do sedimento. As amostras de sedimento foram conservadas a baixas temperaturas (em torno de 0 - 5° C) em todo seu percurso, até que foram congeladas quando chegaram ao laboratório para futura determinação, conforme fluxograma abaixo (Figura 3).

Figura 3 - Fluxograma do procedimento global de análise de HPAs em sedimento



Fonte: Autor

### 3.3.4 Técnica de extração

Uma solução extratora de solventes: hexano/dicloro-metano (DCM)/acetato de etila (1:1:1, v/v) foi utilizada para a extração sólido-líquido dos analitos de interesse da matriz sedimentar. Todo o procedimento de pré-tratamento das amostras, extração e *clean-up* foram executados segundo o protocolo validado por Cavalcante *et al* (2008).

A extração foi realizada após a liofilização das amostras e retirada de material grosseiro utilizando peneira de 710  $\mu\text{m}$ . A partir de uma massa de 30 g, foi adicionado padrão *surrogate* (50  $\mu\text{L}$ ) e a extração ocorreu em seguida utilizando 30 mL da solução extratora por 20 minutos sob sonicação, com auxílio de ultrassom. As amostras foram deixadas no ultrassom por 20 minutos. Esse procedimento foi realizado quatro vezes, totalizando 120 ml da solução extratora para cada amostra.

Os extratos foram juntados em tubo de falcon e centrifugados a 4000 rpm. Em seguida, tiveram seus volumes reduzidos para aproximadamente 1 mL utilizando rota- evaporador (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

### 3.3.5 Clean-up

O procedimento de *clean-up* utilizado neste trabalho foi o de cromatografia de adsorção usando coluna aberta, com 25 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno, que é o mais utilizado para determinação de HPAs. Foi usada uma coluna contendo: 8 g de sílica gel, 4 g de alumina básica, 0,5 cm de cobre em pó e 3 cm de sulfato de sódio anidro em hexano. Em torno de 90 mL de solventes foram passados pela coluna, sendo primeiramente 40 ml de hexano e posteriormente 50 ml da mistura: hexano, DCM e acetato de etila (1:1:1, v/v).

Primeiramente, para a construção da coluna foi produzido um “*slurry*” sílica gel e alumina em hexano separadamente. Posteriormente, a sílica gel foi lentamente colocada na coluna seguida pela alumina, cobre em pó e sulfato de sódio anidro. Após a construção da coluna, a mesma foi lavada com 10 mL de hexano, deixando-a apta para receber o extrato obtido após a redução de seu volume para 1 mL, conforme procedimento de extração. A eluição proveniente da coluna foi recolhida em balão de fundo redondo e pré-concentrada para 1 ml. Em seguida, adicionou-se 10 $\mu$ L de padrão interno (P.I) deixando-a pronta para determinação no GC-MS (CAVALCANTE *et al.*, 2008). Esses procedimentos foram realizados pra cada uma das amostras coletadas.

### 3.3.6 Condições cromatográficas para determinação de HPAs

As amostras foram injetadas em um cromatógrafo gasoso – espectrometria de massa (CG-MS), no modo *Splitless*, utilizando hélio como gás de arraste, a um fluxo de 1,0 mL/min. A temperatura do injetor foi de 260°C. A quantificação de HPAs foi realizada utilizando CG-MS, modelo QP2010-Shimadzu (Figura 4), interfaciado com detector de massa acoplado a uma coluna DB-5 J&W Scientific (30m $\times$ 0,25mmd.i $\times$ 0,25 $\mu$ m de filme).

Figura 4 - CG-MS modelo QP2010-Shimadzu



Fonte: <http://www.medicaexpo.com/>

Os HPAs (compostos de interesse, padrão interno e padrão *surrogate*) foram identificados pelo tempo de retenção e espectros de massa obtidos a partir dos padrões autênticos. Os compostos de interesse foram distribuídos em cinco grupos, classificando-os pelo tempo de retenção, peso molecular ou número de anéis benzênicos (ver Tabela 1), possibilitando a utilização de HPAs deuterados para seu correspondente padrão *surrogate* para o cálculo da recuperação e quantificação desses analitos.

Tabela 1 - HPA de interesse com número de anéis, m/z (relação massa/carga), TR (tempo de retenção) e padrão *surrogate* correspondente

Composto	Nº de anéis	TR em minutos	m/z	Padrão <i>surrogate</i>
Naftaleno	2	11,6	128	Naftaleno-d8 m/z 136 TR 11,5
Acenaftileno	3	18,8	152	Acenafteno-d10 m/z 164 TR 19,2
Acenafteno	3	19,4	153	
Fluoreno	3	21,8	166	
Fenantreno	3	26,2	178	Fenantreno-d10 m/z 188 TR 26,1
Antraceno	3	26,4	178	
Fluoranteno	4	31,7	202	Criseno-d12 m/z 240 TR 38,4
Pireno	4	32,7	202	
Benzo(a)antraceno	4	38,4	228	
Criseno	4	38,5	228	
Benzo(b)fluoranteno	5	43,1	252	Perileno-12 m/z 262 TR 44,6
Benzo(k)fluoranteno	5	43,2	252	
Benzo(a)pireno	5	44,3	252	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	48,4	276	
Dibenzo(a,h)antraceno	5	48,6	278	
Benzo(g,h,i)perileno	6	49,3	276	

Fonte: Autor

### 3.4 Determinação do teor de carbono orgânico e matéria orgânica

O método utilizado para determinação do carbono orgânico foi o de Walkley-Black modificado. Esse método consiste na oxidação da matéria orgânica do solo através da solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, usando como catalisador da oxirredução o calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal (CAMARGO *et al.*, 2009).

Após a etapa de liofilização foi adicionada 1g da amostra em um *erlenmeyer*, adicionado 10 ml da solução de dicromato de potássio 1N e 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. O *erlenmeyer* foi aquecido em chapa aquecedora a 50°C por 5 minutos com sistema de condensação, ficando em repouso por 30 minutos para resfriamento. Em seguida, foi adicionado 200 ml de água destilada, 10 ml de ácido ortofosfórico concentrado e 1 ml de difenilamina 1% (indicador). O último passo consistiu da titulação da amostra com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N até que fosse notada mudança da cor azul para verde.

### 3.5 Análise granulométrica

Inicialmente, as amostras foram colocadas na estufa a 65 °C para retirada da umidade, restante assim somente o peso real do sedimento. Em seguida, a amostra foi homogeneizada por meio de quarteamento, que consistiu no maceramento da amostra com pistilo, separação em quatro partes iguais e, em seguida, mistura-se os quadrantes opostos para garantir que a amostra esteja igualmente representada. Seguinte a esse passo, pesou-se 100 g da amostra para que o peneiramento úmido e peneiramento seco fossem realizados com o objetivo de separar as frações granulométricas.

#### 3.5.1 Peneiramento úmido e pipetagem

O peneiramento úmido foi feito com o intuito de separar a fração com diâmetro menor que 0,062 mm, denominada fração silte – argila, do restante da amostra. As amostras (100 g) foram lavadas sob uma peneira de 0,062 mm com

água corrente até que a água que passa pela peneira não carregasse mais sedimento. Essa água foi recolhida em baldes para precipitação. O material retido na peneira foi levado à estufa para secagem a 65 °C para em seguida ser caracterizada através do peneiramento seco.

Após precipitação total dos sedimentos contidos no balde, o excesso de água foi retirado com o auxílio de um sifão, garantindo que a amostra depositada no fundo não fosse recolhida. Posteriormente, com o auxílio de uma pisseta, o sedimento foi transferido para uma proveta de 1000 mL para caracterização do teor de finos das amostras. A caracterização do teor de finos das amostras foi realizada através do método da pipetagem.

Primeiramente foram pesados 5 béqueres vazios para cada amostra e colocados do lado de cada proveta. Foi adicionado a cada proveta 0,67 g de oxalato de sódio para que não houvesse floculação. Os 1000 mL foram homogeneizados por um bastão e os cronômetros zerados para coleta dos volumes de 20 mL através de uma pipeta, nos tempos e profundidades descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Tempo e profundidade de coleta na pipetagem

Profundidade de coleta abaixo da marcação de 1000 mL	Tempo de coleta
20 cm	0:00'58"
20 cm	0:03'52"
10 cm	0:07'44"
10 cm	0:31'00"
10 cm	2:03'00"

Fonte: SUGUIO, 1973

Concluído isso, os béqueres foram colocados na estufa a 65 °C e, depois de secos, foram pesados novamente para comparar o peso do béquer seco com o peso do béquer com sedimento.

### 3.5.2 Peneiramento seco

O material que ficou retido na peneira de 0,062 mm no peneiramento úmido foi levado à estufa a 65 °C e, após a retirada de toda água, passou-se a amostra em um sistema de peneiramento *rot up*, com várias peneiras de diferentes malhas. O que ficou retido em cada peneira foi pesado e anotado.

Os valores obtidos passaram por um tratamento estatístico no programa ANASED 5.0i do Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC, onde foram determinados os teores de fração arenosa e fina.

Todas as etapas da análise granulométrica foram descritas por SUGUIO, 1973 e realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica do Instituto de Ciências do Mar (Labomar) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **3.6 Controle de qualidade**

Além dos padrões *surrogates* deuterados para corrigir as perdas dos analitos e a uma eventual contaminação das amostras durante a extração e análise, os brancos foram realizados para garantir que o sistema estivesse livre de contaminantes ou do analito de interesse, garantindo assim qualidade nas análises do presente trabalho.

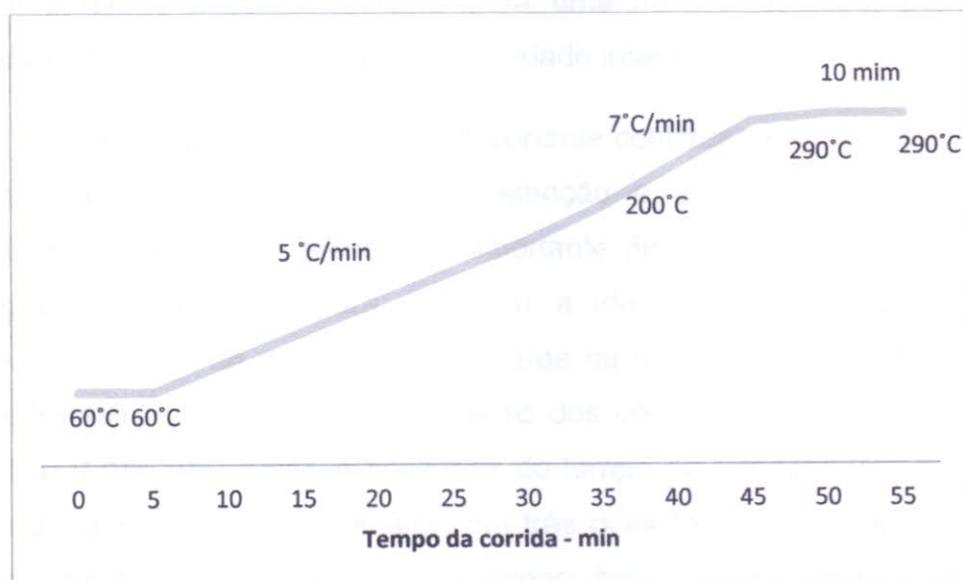
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Validação da metodologia cromatográfica

#### 4.1.1 Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos

A coluna cromatográfica é considerada o coração do sistema cromatográfico, pois nela ocorre a separação dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004). O programa de temperatura deve ser eficiente tanto na separação como na resolução dos compostos de interesse, em um tempo pequeno. As condições do programa de temperatura que melhor separou os HPAs em um tempo de 55.86 minutos estão representadas na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do programa de temperatura de separação dos HPAs

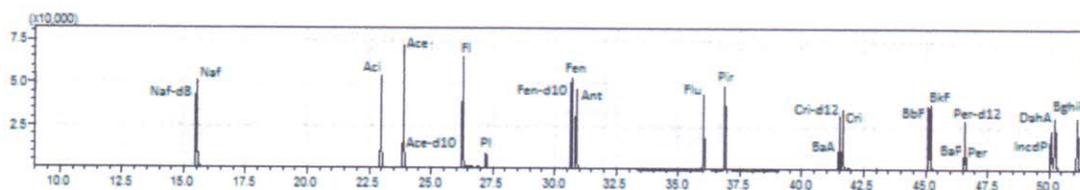


Fonte: Autor

#### 4.1.1.1 Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção

Escolhido o programa de temperatura de separação dos HPAs, os mesmos foram identificados através de uma biblioteca NIST05, usando um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massa, modelo (QP2010), marca Shimadzu. Assim, os compostos foram identificados pela ordem de eluição e os seus respectivos tempos de retenção pré- estabelecidos (Figura 6).

Figura 6 - Cromatograma de separação dos HPAs usando CG-MS



Fonte: Autor

#### 4.1.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-MS

##### 4.1.2.1 Fidelidade

A fidelidade expressa o grau de dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra, podendo ser estabelecida através da repetibilidade e fidelidade intermediária (LANÇAS, 2004).

Em análise cromatográfica é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção e área ou altura do pico. A repetibilidade do tempo de retenção é importante devido, na maioria das análises cromatográficas, ser usada para confirmar a identidade do composto (análise qualitativa) e no caso da repetibilidade da área ou altura do pico, é importante por ser um parâmetro utilizado na quantificação dos compostos de interesse (análise quantitativa) (LANÇAS, 2004). A fidelidade do tempo de retenção (em triplicata) foi estimada durante o período de análise em três ocasiões (exp. 1, exp. 2 e exp. 3) utilizando o tempo de retenção do azobenzeno. No caso da repetibilidade da área (em triplicata), a fidelidade foi estimada da mesma forma (baseado na área do pico do azobenzeno, que é o Padrão Interno, ver Tabela 3).

Para a estimativa da fidelidade do método analítico, o cálculo do coeficiente de variação (CV) não ultrapassou 10%, enquanto que para a repetibilidade o CV foi inferior a 1%, os quais podem ser considerados valores satisfatórios (LANÇAS, 2004).

Tabela 3 - Dados da estimativa de fidelidade através da repetibilidade do Padrão Interno (PI)

	Área do pico			Tempo de retenção		
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 1	Exp 2	Exp 3
Injeção 1	20610	31701	30134	27222	27246	27251
Injeção 2	21013	34295	28470	27105	27208	27212
Injeção 3	21281	29341	34457	27195	27192	27256
Média	20968	31779	31020,3	27174	27215,3	27239,7
DP	337,76	2477,92	3090,35	61,2617	27,7369	24,0901
CV(%)	1,61	7,80	9,96	0,23	0,10	0,09

Fonte: Autor

#### 4.1.2.2 Faixa de linearidade

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico, denominado variável  $y$ , é linearmente proporcional à sua concentração, denominada variável independente  $x$ , e a equação matemática que escreve esta dependência é conhecida como curva analítica ou curva de calibração, nas quais são produzidos de 5 a 6 pontos. No presente trabalho foram construídas curvas de calibração com os pontos: 0 (branco); 0,1; 10; 20; 200 e 500  $\mu\text{g/L}$ , cujos respectivos coeficientes de correlação ou coeficiente de Pearson ( $R$ ) e as curvas analíticas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados na curva de calibração

Composto	Curva Analítica	R
Naftaleno	$y = 333,1x + 1383,8$	0,9989
Acenaftileno	$y = 303,16x + 1109,8$	0,9993
Acenafteno	$y = 392,57x + 1054,2$	0,9991
Fluoreno	$y = 348,74x + 1138,7$	0,9993
Fenantreno	$y = 277,67x + 1488,2$	0,9991
Antraceno	$y = 246,14x + 625,66$	0,9997
Fluoranteno	$y = 213,66x + 1093,8$	0,9994
Pireno	$y = 233,11x + 1284,7$	0,9994
Benzo[a]antraceno	$y = 141,74x + 2236,6$	0,9913
Criseno	$y = 156,58x + 3323,3$	0,9962
Benzo[b]fluoranteno	$y = 174,32x + 2373,6$	0,9961
Benzo[k]fluoranteno	$y = 187,88x + 1536,7$	0,9987
Benzo[a]pireno	$y = 144,24x + 614,82$	0,998
Indeno[1,2,3-cd]pireno	$y = 171,16x + 1123,6$	0,9922
Dibenzo[a,h]antraceno	$y = 243,07x + 1123,4$	0,9943
Benzo[g,h,i]perileno	$y = 247,38x + 99,857$	0,9969
Perileno	$y = 171,16x + 1123,6$	0,992

Fonte: Autor

O INMETRO recomenda que o valor do coeficiente de correlação (R) esteja acima de 0,90, portanto, os valores encontrados estão de acordo com o INMETRO.

#### 4.1.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O LD representa a menor quantidade da substância que pode ser encontrada, mas não necessariamente quantificada (INMETRO, 2003). Na prática, o LD é determinado como a menor concentração de um analito que pode ser diferenciada com segurança do ruído do sistema (LANÇAS, 2004). O LD pode ser calculado por métodos diferentes, dentre eles o método visual, o método relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica.

O método usado nesse trabalho foi o baseado em parâmetros da curva analítica. O LD pode ser expresso pela seguinte equação:

$$LD = 3,3 \times DP / S \quad (1)$$

Onde:

DP = estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S = coeficiente angular da equação da reta.

O LQ representa a menor quantidade de uma substância em uma amostra que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. O LQ pode ser expresso pela seguinte equação:

$$LQ = 10 \times DP / S \quad (2)$$

Neste trabalho o LD variou de 6,71 a 76,12 µg/L e o LQ de 22,36 a 253,73 µg/L (Tabela 5).

Tabela 5 - Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Compostos	LD ( $\mu\text{g/L}$ )	LQ ( $\mu\text{g/L}$ )
Naftaleno	17,57	58,57
Acenaftileno	15,50	51,67
Acenafteno	17,95	59,83
Fluoreno	22,19	73,96
Fenantreno	17,29	57,62
Antraceno	11,73	39,12
Fluoranteno	6,71	22,36
Pireno	12,00	40,00
Benzo[a]antraceno	12,66	42,19
Criseno	36,66	122,19
Benzo[b]fluoranteno	76,12	253,73
Benzo[k]fluoranteno	19,63	65,42
Benzo[a]pireno	14,94	49,80
Indeno[1,2,3-cd]pireno	11,10	37,01
Dibenzo[a,h]antraceno	18,42	61,40
Benzo[g,h,i]perileno	28,96	96,54
Perileno	20,28	67,60

Fonte: Autor

#### 4.1.2.4 Recuperação do padrão surrogate

A recuperação é a relação da concentração do analito adicionado antes da extração com a concentração encontrada no final da extração (IUPAC, 2002).

O Cálculo da recuperação do *surrogate* é feito indiretamente, através da adição de um padrão interno cromatográfico (PICG), que foi adicionado somente antes da injeção no CG-MS, portanto não sofreu perdas durante o processo de extração. Assim, a relação de quantidade entre o PICG e o *surrogate* permite que se calcule a recuperação do padrão *surrogate* (Martins, 2005).

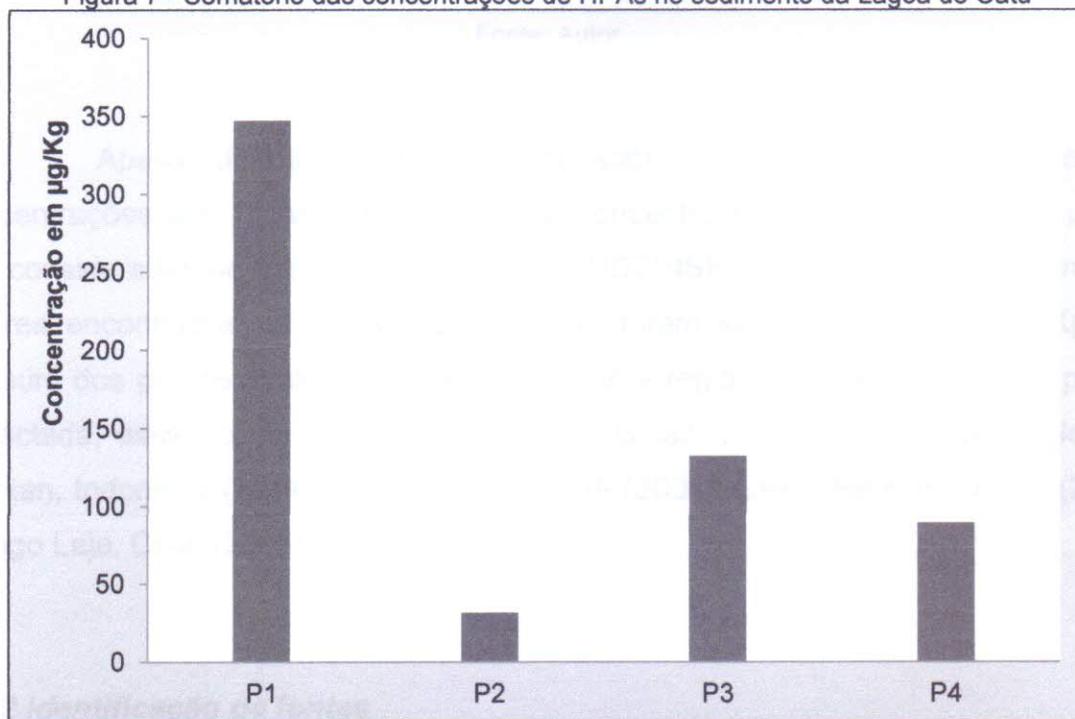
O presente trabalho se enquadrou no intervalo dos valores permitidos pela USEPA, que é de 30 a 115%, pois a recuperação média ficou em torno de 75%.

## 4.2 Distribuição de HPAs na Lagoa do Catu

### 4.2.1 Concentração de HPAs em sedimento

Os níveis de HPAs na lagoa estão apresentados na Figura 7. O somatório das concentrações dos HPAs identificados está expresso para cada ponto. O somatório das concentrações de HPAs variou de 31,5 a 347,2  $\mu\text{g/Kg}$ . O ponto 01 teve as maiores concentrações, mostrando que esse ponto sofre maior impacto que os demais, possivelmente devido à proximidade com a Rodovia CE-040.

Figura 7 - Somatório das concentrações de HPAs no sedimento da Lagoa do Catu



Fonte: Autor

Os níveis de HPAs foram estudados na Lagoa do Catu pela primeira vez. Os dados do presente trabalho foram comparados com dados de lagoas em outras regiões por conta da carência de estudos desse tipo na Região Nordeste do Brasil (Tabela 6). Os níveis encontrados correspondem com os de alguns estudos presentes na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações de HPAs ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$  peso seco) em sedimentos superficiais de diversas regiões

Lagoas	Faixa de concentração $\Sigma$ HPAs em $\mu\text{g}/\text{Kg}$	Referência
Segara Anakan, Indonesia	70 a 800 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	DSIKOWITZKY <i>et al.</i> , 2011
Ilha de Guadalupe, Caribe	103 a 1656,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	(BERNARD, PASCALINE E JEREMIE, 1996)
Patos, Brasil	37,7 a 11779,9	MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005
Patos, Brasil	4,7 a 112,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	LUZ <i>et al.</i> , 2010
Patos, Brasil	7,3 a 92,8 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	FILHO <i>et al.</i> , 2012
Stagnone, Itália	72 to 18381 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	CULOTTA <i>et al.</i> , 2006
Venice, EUA	23 a 532 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	SECCO <i>et al.</i> , 2005
Nelson, Alasca	5 a 42 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	LANCE <i>et al.</i> , 2012
Michigan, EUA	1300 a 3500 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	SIMCIK <i>et al.</i> , 1996
Laja, Chile	46 a 359 $\mu\text{g}/\text{Kg}$	QUIROZ <i>et al.</i> , 2005

Fonte: Autor

Apesar de não existir consenso sobre como classificar os valores de concentrações dos HPAs nos sedimentos, concentrações entre 250 e 1000  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  são consideradas de baixas a moderadas (BUDZINSKI *et al.*, 1997). Logo, como os valores encontrados na Lagoa do Catu não foram superiores a 1000  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  em nenhum dos pontos avaliados, entende-se que a região é classificada como pouco impactada, assim como a Lagoa dos Patos, Brasil (2010 e 2012); Lagoa Segara Anakan, Indonesia (2011); Lagoa Venice, EUA (2005); Lagoa Nelson, Alasca (2012) e Lago Laja, Chile (2005).

#### 4.2.2 Identificação de fontes

Foram utilizadas razões de diferentes HPAs para distinguir possíveis fontes de origem desses contaminantes. Utilizam-se essas razões baseada na temperatura em que os HPAs são formados, levando-se em consideração a estabilidade química de cada composto.

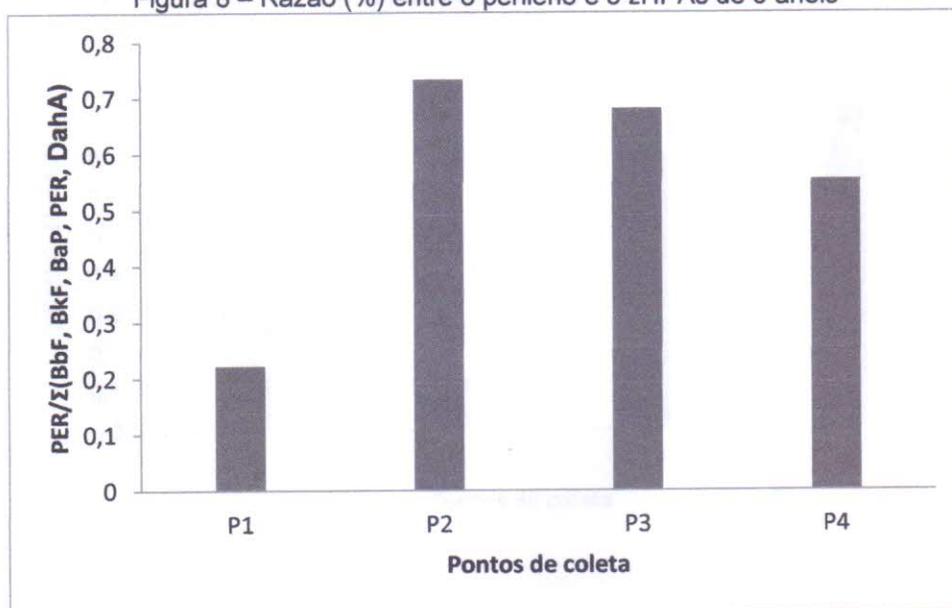
Neste trabalho foram realizadas as razões de diagnóstico abaixo:

- a) FEN/ANT: razão entre o fenantreno e o antraceno;
- b) FLT/PIR: razão entre o fluoranteno e o pireno;
- c) ANT/(ANT + FEN): razão entre o antraceno e o somatório dos HPAs antraceno e fenantreno;
- d) FLT/(FLT + PIR): razão entre o fluoranteno e o somatório dos HPAs fluoranteno e pireno;
- e) PER/( $\Sigma$ HPAs de 5 anéis): razão entre o perileno e a soma de todos os HPAs de 5 anéis analisados (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, perileno e dibenzo[a,h]antraceno).
- f) Razão entre os HPAs de baixa massa molar e os HPAs de alta massa molar

#### **4.2.2.1 Distinção entre aportes naturais e aportes antrópicos**

Segundo Baumard *et al.*, (1998), concentrações de perileno maiores que 10% do total dos HPAs de 5 anéis podem indicar introdução de fontes naturais (diagenéticas) e se as concentrações de perileno forem inferiores a 10% isso pode indicar processos de origem antrópica.

Como pode ser observado na Figura 8, todos os pontos analisados tiveram valores de porcentagem de perileno superiores a 10% em relação ao total de HPAs com 5 anéis. Desta forma, a Lagoa do Catu, nos pontos estudados, tem predominância de aporte natural provavelmente por se tratar de uma área recente no que diz respeito à ocupação, portanto, o aporte antrópico que chega à lagoa ainda não é suficiente para que suas concentrações sejam superiores ao aporte natural já existente.

Figura 8 – Razão (%) entre o perileno e o  $\Sigma$ HPAs de 5 anéis

Fonte: Autor

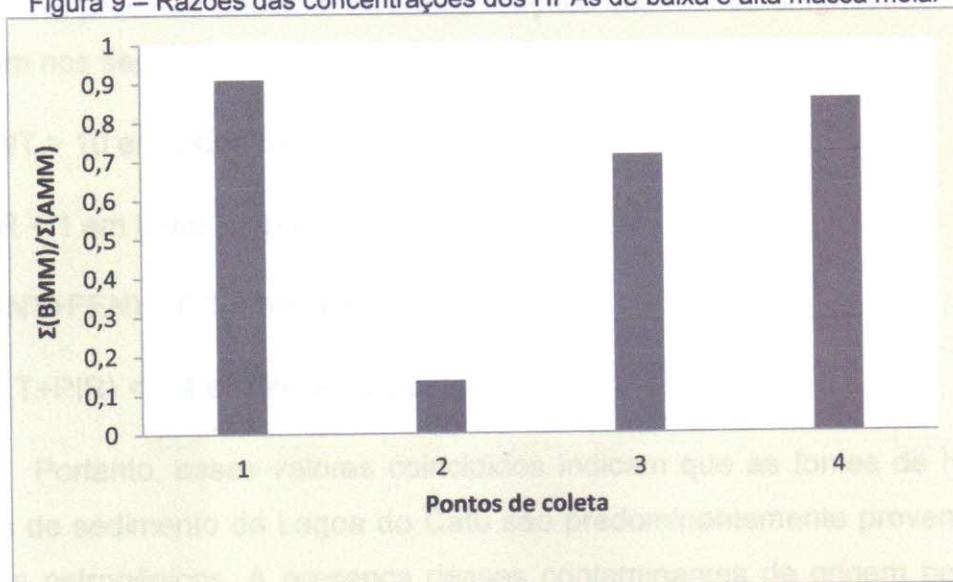
#### 4.2.2.2 Distinção entre fontes petrogênicas e pirolíticas

HPAs de 2 e 3 anéis de benzeno, ou seja, de baixa massa molar (BMM) são oriundos de fontes petrogênicas (petróleo e derivados) (WANG, 1999). Já os HPAs de 4, 5 e 6 anéis, ou seja, de alta massa molar (AMM) são principalmente associados a fontes pirolíticas (queima de combustíveis fósseis e processos de combustão) (YAMADA, 2006; YUNKER E MACDONALD, 2002).

O somatório das concentrações dos HPAs de BMM dividido pelo somatório das concentrações dos HPAs de AMM foi realizado para cada ponto de coleta. Se esta razão for superior a 1, significa que há uma predominância dos HPAs de BMM, assim como, se a razão for inferior a 1, há uma predominância dos HPAs de AMM.

Conforme Figura 9, a razão é inferior a 1 em todos os pontos coletados, o que implica que esses pontos têm uma maior concentração de HPAs oriundos de fontes pirolíticas.

Figura 9 – Razões das concentrações dos HPAs de baixa e alta massa molar



Fonte: Autor

Segundo Mostert *et al.*, 2010, processos de altas temperaturas, como queima de combustíveis em motores emitem HPAs de AMM, o que justifica tal resultado, já que a lagoa está muito próxima à Rodovia CE-040 que, por sua vez, recebe alto fluxo de veículos.

Outras razões de diagnóstico que também podem ser utilizadas para distinguir fontes petrogênicas de pirolíticas são as razões entre FEN/ANT, FLT/PIR, ANT/(ANT + FEN) e FLT/(FLT + PIR). As razões que foram utilizadas para identificação de fontes das amostras de sedimento estão esboçadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados para distinção entre fontes pirolíticas e petrogênicas

Razão	Faixa das razões	Fonte	Referência
FEN/ANT	>10	Petrogênica	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
	<10	Pirolítica	Baumard <i>et al.</i> , 1998
FLT/PIR	>1	Pirolítica	Sicre <i>et al.</i> , 1967
	<1	Petrogênica	
ANT/(ANT+FEN)	>0,1	Pirolítica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	<0,1	Petrogênica	
	<0,4	Petrogênica	
FLT/(FLT+PIR)	Entre 0,4 e 0,5	Combustão de petróleo	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	>0,5	Combustão de carvão, madeira e vegetação	

No presente trabalho, as concentrações das razões diagnósticas de HPAs resultaram nos seguintes valores:

- FEN/ANT > 10 em todos os pontos;
- FLT/PIR < 1 em todos os pontos;
- ANT/(ANT+FEN) < 0,1 em todos os pontos;
- FLT/(FLT+PIR) < 0,4 em todos os pontos.

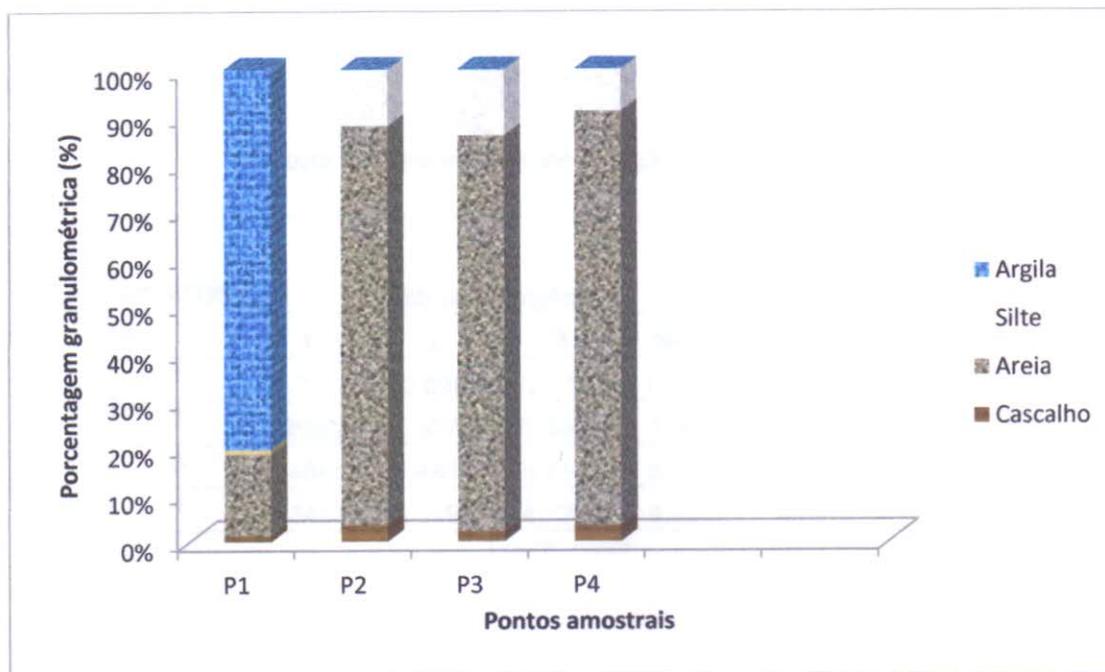
Portanto, esses valores coincidentes indicam que as fontes de HPAs das amostras de sedimento da Lagoa do Catu são predominantemente provenientes de processos petrogênicos. A presença desses contaminantes de origem petrogênica pode ser justificada provavelmente pelo derramamento de petróleo e derivados das embarcações aquáticas (Jet skis, lanchas) utilizadas pelos moradores das casas de veraneio adjacentes à lagoa. Além disso, a Lagoa do Catu possui uma grande influência do *runoff* trazido da Rodovia CE-040.

### 4.3 Granulometria

Contaminantes orgânicos estão associados a frações da matéria orgânica ou fração fina do sedimento (HUNG *et al.*, 2007). Isso acontece porque o material sedimentar apresenta estrutura porosa que possui sítios onde poderá haver a sorção de contaminantes.

A granulometria no sedimento superficial da lagoa do Catu é mostrada na Figura 10.

Figura 10 – Resultado da análise granulométrica



Fonte: Autor

Segundo Shepard (1954), o ponto 1 foi classificado como lama e os outros 3 pontos foram classificados como areia. Quando a granulometria excede 80% de areia não há ligação com hidrocarbonetos, independentemente das concentrações de contaminantes existentes naquela área (ZANARDI, 1996). As maiores concentrações de argila são encontradas no ponto 1, enquanto que os outros pontos apresentam baixíssimas concentrações de argila. Isso acontece, provavelmente, porque a ponte da Rodovia CE-040 que passa sobre a lagoa, pode servir como uma barreira para esses minerais que vêm à montante, fazendo com que os mesmos acumulem ali.

#### 4.4 Matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica (MO) foram determinados e tratados de maneira estatística (Tabela 8). Na tabela, DP é o desvio padrão e CV o coeficiente de variação.

Tabela 8 – Teores de matéria orgânica para cada ponto coletado

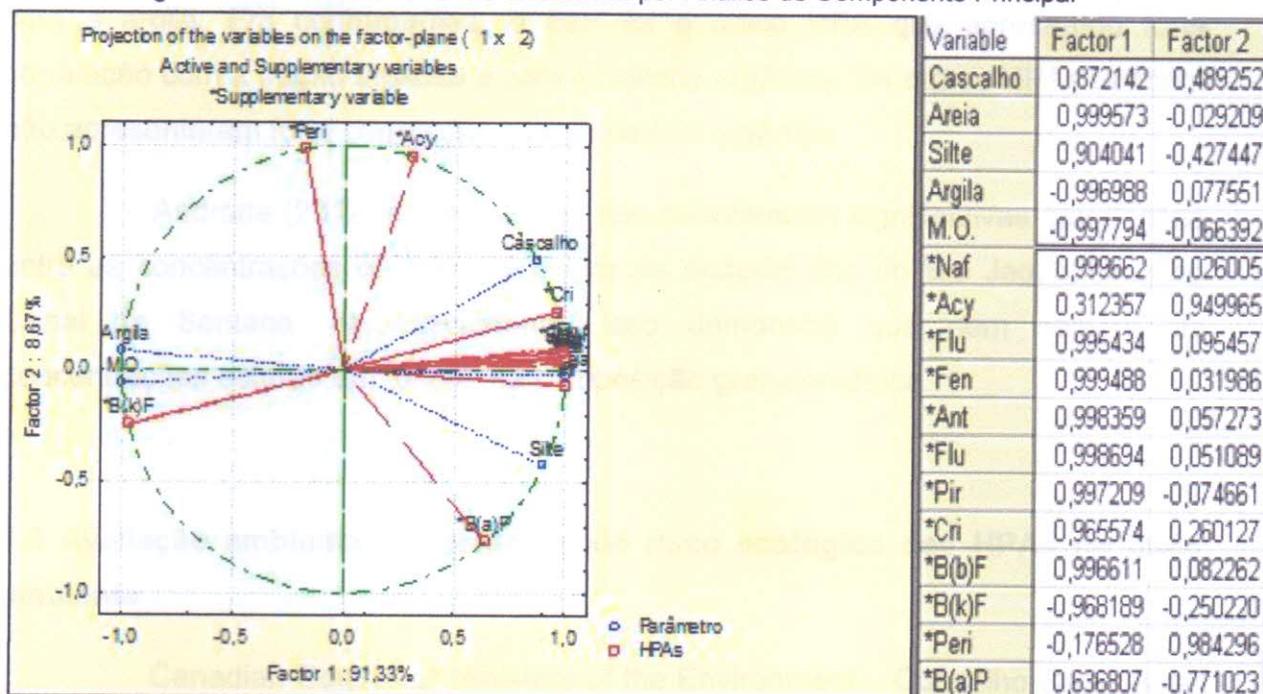
PONTOS	%Matéria orgânica				DP	CV
	1	2	3	Média		
1	12.7314	12.6989	12.3596	12.5966	0.2059	1.6
2	1.6382	1.5377	1.5292	1.5684	0.0606	3.9
3	5.4864	5.4819	5.2141	5.3941	0.1559	2.9
4	3.3453	4.1194	4.7218	4.0622	0.6901	17.0

Fonte: Autor

O teor de MO é de grande importância na avaliação do transporte e destino dos HPAs em ambientes aquáticos. De acordo com a classificação de Tedesco *et al* (1995), valores menores ou iguais a 2,5% são considerados baixos, entre 2,6 e 6,0% são considerados médios e valores maiores que 6,0% são considerados altos. Senso assim, o valor de MO encontrado no ponto 1 é considerado alto, para o ponto 2 é considerado baixo, enquanto que os valores encontrados para os pontos 3 e 4 são considerados médios.

#### 4.5 Avaliação da forma de deposição dos HPAs na Lagoa do Catu

Figura 11 – Fatores e variáveis analisadas por Análise de Componente Principal



Fonte: Autor

A Análise de Componente Principal (ACP) é uma ferramenta estatística que analisa correlações entre diversas variáveis. Dois fatores na avaliação da forma de deposição dos HPAs foram encontrados, o que resultou em 100% das informações de correlação. Apesar de vários estudos relatarem correlações de HPAs com sedimentos finos, houve também correlação desses compostos com a fração arenosa do sedimento.

Segundo Mater *et al* (2004), as correlações de HPAs com o material mais fino é mais fácil de acontecer do que com a fração arenosa, pois a areia apresenta redução da capacidade de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes. A fração fina (silte + argila) apresenta maior superfície de contato o que pode acarretar em um maior acúmulo de matéria orgânica no sedimento.

Com exceção do benzo[k]fluoranteno e do perileno, todos HPAs encontrados apresentaram forte correlação com a fração arenosa, sendo seguida pela correlação com o silte, que constitui o material fino do sedimento juntamente com a argila. Em contrapartida, o BkF foi o único HPA que apresentou forte correlação com a fração argilosa e com a matéria orgânica. Os outros HPAs também não apresentaram forte correlação com a matéria orgânica.

Andrade (2012) e Lima (2009) não encontraram significativas correlações entre as concentrações de HPAs e o teor de material fino no Rio Jaguaribe e no Canal de Santana, respectivamente. Isso demonstra que nem sempre as concentrações estarão em função da composição granulométrica.

#### 4.6 Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico dos HPAs no meio ambiente

Canadian Council of Ministers of the Environment – Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), é um órgão ambiental internacional que avalia a toxicidade de alguns dos HPAs analisados nesse trabalho se utilizando do PEL (nível de efeito provável). Na Tabela 9, os valores presentes na coluna PEL representam as concentrações que podem levar um elevado número de diferentes organismos-teste à toxicidade (CCME, 2002).

Tabela – 9 PEL em µg/Kg de peso seco para matriz sedimento

HPA	PEL
Naftaleno	391,0
Acenaftileno	128,0
Acenafteno	88,9
Fluoreno	144,0
Fenantreno	515,0
Antraceno	245,0
Fluoranteno	2355,0
Pireno	875,0
Benzo[a]antraceno	385,0
Criseno	862,0
Benzo[a]pireno	782,0
Dibenzo[a,h]antraceno	135,0

Fonte: CCME, 2002

As concentrações dos HPAs encontradas neste estudo estão presentes na Tabela 10.

Tabela – 10 Concentração em µg/Kg para cada HPA na Lagoa do Catu

HPA	P1	P2	P3	P4
Naftaleno	11,1	1,2	4,8	4,0
Acenaftileno	2,3	0,05	<LD	<LD
Acenafteno	5,5	<LD	7,5	0,6
Fluoreno	23,6	0,3	8,9	5,5
Fenantreno	93,2	4,4	36,9	29,2
Antraceno	4,5	0,1	1,7	1,3
Fluoranteno	22,7	2,8	9,6	7,4
Pireno	56,2	10,1	22,7	22,6
Benzo[a]antraceno	0,08	<LD	5,9	<LD
Criseno	8,4	<LD	3,6	1,2
Benzo[b]fluoranteno	109,6	2,3	19,3	0,6
Benzo[k]fluoranteno	1,7	0,7	6,9	9,4
Benzo[a]pireno	8,4	0,7	4,3	7,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzo[a,h]antraceno	<LD	9,0	<LD	<LD
Benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Autor

Comparando os dados da Tabela 9 com os da Tabela 10, observa-se que nenhum dos HPAs analisados, em nenhum dos pontos, ultrapassou o nível de efeito provável (PEL) recomendado para tais contaminantes. Logo, pode-se inferir que, segundo o CCME, as concentrações de HPAs encontradas na Lagoa do Catu não exibem efeitos biológicos adversos.

Um fato a ser considerado é que o benzo[a]pireno é um HPA de potencial cancerígeno. Tal composto, por estar presente no sedimento, pode ser acumulado em organismos aquáticos e chegarem até os seres humanos caso esses organismos sejam consumidos e assim, acumulem-se nos seres humanos a ponto de apresentarem concentrações tóxicas aos mesmos.

## 5 CONCLUSÃO

As concentrações de HPAs encontradas nos sedimentos superficiais na Lagoa do Catu são semelhantes a valores encontrados em áreas pouco impactadas. O ponto de coleta mais próximo à Rodovia CE-040 (Ponto 1) foi o que apresentou maiores concentrações de HPAs. Esses valores mais elevados ocorrem possivelmente por causa da lixiviação sob o asfalto nos dias de chuva, o que leva quantidades relevantes de contaminantes à lagoa.

As razões diagnósticas mostraram, em geral, que existe uma predominância de fontes oriundas de processos petrogênicos, apesar de uma correlação apontar para fontes oriundas de processos pirolíticos. Há também predominância de aporte natural, possivelmente por se tratar de uma área recente no que diz respeito à especulação imobiliária, portanto a entrada de poluentes oriundos de atividades humanas ainda não é suficiente para caracterizar a área como potencialmente impactada.

Na avaliação da forma de deposição dos HPAs, a maioria dos compostos se correlacionou fortemente com a fração arenosa do sedimento, seguido pela fração silte. A fração argila e a matéria orgânica não se correlacionaram bem com os HPAs analisados, o que implica em uma não correlação total do material fino e da matéria orgânica com os contaminantes.

Na avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico, os HPAs analisados apresentaram baixos níveis de toxicidade, ou seja, concentrações abaixo dos valores que se entende como perigo aos organismos, incluindo os níveis encontrados para o benzo[a]pireno.

Estudos futuros podem ser feitos na Lagoa do Catu para que haja uma comparação dos valores de HPAs no sedimento e avaliação se as atividades antrópicas estão impactando a lagoa.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. V. F. **Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe – O uso de Hidrocarbonetos Aromáticos como marcadores de fontes.** Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Ceará, 2012.
- BAUDO, R., GIESY, J., MUNTAU, H., 1990. **Sediments: Chemistry and Toxicity of in-place Pollutants.** Boca Raton: CRC Press. p. 12–20.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T. & BELLOCQ, J., **Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998, 47, 77- 90.
- BERNARD, D., PASCALINE, H., JEREMIE, J.J., 1996. **Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities.** *Mar. Pollut. Bull.* 32, 734–739.
- BÍCEGO, M. C., SEYFFERT, B. H., MARTINS, C. C. & FILLMANN, G. (2008). **Poluição por petróleo.** In: *Poluição Marinha*, J.A. Baptista Neto, M. Wallner-Kersanach, and S.M. Patchineelam (eds.). Rio de Janeiro: Interciência. p. 77-97.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C. & GARRIGUES, P. **Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary.** *Marine Chemistry*, 1997, 58, 85-97.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).
- CAVALCANTE, R.M., LIMA, D.M., CORREIA, L.M., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S. **Extraction techniques and clean-up procedure to PAHs determination in sediment from Ceara coast.** *Química Nova*. 2008, 31, 1371–1377.
- CCME (Canadian Concil of Ministers of the Environment). **Summary tables – Canadian sediment quality guidelines for the protention of aquatic life.** Winnipeg. 2002, 7p.
- CHEN, C., WHITE, P. A., 2004. **The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review.** *Mutation Research*. 567, p. 151–225.
- COLLINS, J. F., BROWN, J. P., ALEXEEFF, G. V., SALMON, A. G. **Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives.** *Regul Toxicol Pharmacol* 1998. 28(1). p. 45.

- CULOTTA, L., DE STEFANO, C., GIANGUZZA, A., MANNINO, M. R. AND ORECCHIO, S. (2006). **The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala, Italy.** *Marine Chemistry* 99: 117-127.
- DSIKOWITZKY, L., NORDHAUS, I., JENNERJAHN, T. C., KHRYCHEVA, P., SIVATHARSHAN, Y., YUWONO, E., SCHWARZBAUER. **Anthropogenic organic contaminants in water, sediments and benthic organisms of the mangrove-fringed Segara Anakan Lagoon, Java, Indonesia.** *Marine Pollution Bulletin*, 62, 4, 2011, p. 851-862.
- EGANHOUSE, R. P. **Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview.**, R.P. Eganhouse, 1997. p. 1-20.
- FARRINGTON, J. W. (1989). **Bioaccumulation of hydrophobic organic pollutant compounds.** In *Ecotoxicology: Problems and Approaches*, S.A. Levin, M. A. Harwell, J. R. Kelly and K. D. Kimball (eds). Springer. p. 279-313.
- FILHO, P. J. S., LUZ, L. P., BETEMPS, G. R., CARAMÃO, E. B., 2012. **Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the "Saco do Laranjal" – (Patos Lagoon, Brazil).** *Marine Pollution Bulletin* 64, p. 1933–1937.
- GOMES, M. L., PEREIRA, E. C. G., MORAIS, J. O. **Degradação Socioambiental no Baixo Curso do Rio Catu, Aquiraz-Ceará: Comprometimento da mata ciliar e recursos hídricos.** IV Encontro Nacional da Anppas. 2008. Brasília – DF – Brasil.
- GREEN, J. M. **A practical guide to analytical method validation.** *Anal Chem.* 1996, 68, 305A.
- GRICIUTE, L. (1978). **Environmental Carcinogens-Selected Methods of Analysis**, 3, Inter. Agency for Research on Cancer. p. 3-8.
- HUNG, C.C.; GONG, G. C.; CHEN, H. Y.; HSIEH, H. L.; SANTACHI, P. H.; WADE, T. L.; SERICANO J. L. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 546-554, 2007
- IARC. International Agency for Research on Cancer. Disponível em:< <http://www.iarc.fr>>. Acesso em: 20 dez. 2012.
- INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQ-CGCRE-008.** Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2003. p. 35.
- IUPAC. **Use of the terms "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures.** *Pure and Applied Chemistry*, 2002, v. 74, p. 2201 – 2205.
- KENNISH, M. J. (1996). **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution.** Boca Raton: CRC Press. p. 544 .

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: Rima , 2004.

LANCE, E. W., MATZ, A. C., REEVES, M. K., VERBRUGGE, L. A., 2012. **Petroleum hydrocarbon contamination in Nelson Lagoon, Alaska, sampling three different matrices**. Marine Pollution Bulletin 64, p. 2129–2134.

LIMA, E.A.R. **Fontes e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica: Regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP)**. Tese de Doutorado da Universidade Federal Fluminense, 2009.

LUZ, L. P., FILHO, P. J. S., SOUSA, E. E. H., KERSTNER, T., CARAMAO, E. B., 2010. **Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3—(Patos Lagoon, Brazil)**. Microchemical Journal 96, p. 161–166.

MACDONALD, R. W., HARNER, T. T., FYFE, J., 2005. **Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data**. Science of the Total Environment 342. p. 5–86.

MARTINS, C. C. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia, Química e Geológica), Universidade de São Paulo (USP), 2005, 215.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F.A. & MADUREIRA, L.A.S.; **Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil**. J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15:725-734.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J.; **Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil**. Environment International 2005, 31, 77.

MEYERS, P. A. (1976). **Sediments - sources or sinks of petroleum hydrocarbons?** American Institute of Biological Sciences, Proceedings, symposium on sources, effects and sinks hydrocarbons in the marine environment. p. 310-324.

MOSTERT, M.M.R., AYOKO, G.A., KOKOT, S., 2010. **Application of chemometrics to analysis of soil pollutants**. Trends in Analytical Chemistry 29, 430e435.

NEFF, J. M. (1979). **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Source Fate and Biological Effects**. Applied Science, Londres.

PINHEIRO, L. S., CABRAL, N. R. A. J. **Níveis de Ocupação nas Áreas de Preservação Permanente no Entorno da Lagoa do Catú, Aquiraz-CE**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. 2007. João Pessoa – PB – Brasil.

PINHEIRO, L. S., MORAIS, J. O. **Interferências de barramentos no regime hidrológico do Estuário do Rio Catú – Ceará – Nordeste do Brasil.** Sociedade & Natureza. Uberlândia, 22 (2). p. 237-250. 2010.

QUIROZ, R.; POPP, P.; URRUTIA, R.; BAUTER, C.; ARANEDA, A.; TREUTLER, H.C.; BARRA, R.; **PAH fluxes in the Laja lake os south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core.** Science of the Total Environment. 2005, 349(1-3): 150-160.

RIBANI, M. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Quím. Nova, 2004, 27, 5. p. 771-780.

SECCO T., PELLIZZATO F., SFRISO A., PAVONI B. (2005). **The changing of contamination in the Lagoon of Venice. Part 1: organic pollutants.** Chemosphere, Vol. 58, 279-290.

SEYFFERT, B. H. **Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos Estuarino de Paranaguá (Paraná, BR).** Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio Grande, 2008.

SHEPARD, F. **Nomenclature based on sand-silt-clay ratios,** Journal of Sedimentary Petrology, 1954, 24, 151-158.

SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J. & ALBANIS, G. J.; **Aliphatic and hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin.** Atmospheric Environment. 1967, 21, 2247-2259.

SIMCIK, M.; EISENREICH, S.; GOLDEN, K.; LIU, S.; LIPIATOU, E.; WACKHAMER, D.; **Atmospheric loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments.** Environmental Science and Technology. 1996, 30: 3039-3046.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia.** São Paulo: Blücher, 1973. p. 317.

TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHMEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais.** Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil). 1995.

US-EPA – US Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 22 dez. 2012.

WANG, Z., FINGAS, M., SHU, Y. Y., SIGOUIN, L., LANDRIAULT, M., LAMBERT, P., TURPIN, R., CAMPAGNA, P., MULLIN, J., 1999. **Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 Mobile burn study.** Environmental Science Technology 33. p. 3100–3109.

WANG, Z., FINGAS, M. & PAGE, D. S. (1999). **Oil spill identification.** *Journal of Chromatography A* 843, 369-411.

WILD, S. R. & JONES, K. C. **Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget.** Environmental Pollution. 1995. 88, p. 91-108.

YAMADA, T. M.; **Determinação de Fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos nos sedimentos em Ambientes Aquáticos.** São Carlos, SP. 86 páginas, 2006. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos.

YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S., 2002. **PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.** Organic Geochemistry 33. p. 489–515.

ZANARDI, E.; **Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente - influência do derrame de maio de 1994.** Dissertação de Mestrado. São Paulo, 1996. p. 112.