



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR - LABOMAR
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

MÁRCIA VANESSA FELIX DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO RIO
JAGUARIBE – O USO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS COMO
MARCADORES DE FONTES.**

FORTALEZA

2012

MÁRCIA VANESSA FELIX DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO RIO
JAGUARIBE – O USO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS COMO
MARCADORES DE FONTES.**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins
Cavalcante

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Rui Simões de Menezes

A565a Andrade, Márcia Vanessa Félix de

Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe: o uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes / Márcia Vanessa Félix de Andrade. – 2012.
102 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Utilização e manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos
Orientação: Prof. Drº Rivelino Martins Cavalcante.

1. Estuários. 2. Poluição. 3. Riscos Ambientais I. Título.

CDD 577.786

MÁRCIA VANESSA FÉLIX DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO RIO
JAGUARIBE – O USO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS COMO
MARCADORES DE FONTES.**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr^ª. Lidriana de Souza Pinheiro (membro interno)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr^ª. Mona Lisa Moura de Oliveira (membro externo)

Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

Ao meu filho, Caio Andrade de Oliveira, pelo
apoio e compreensão de minha ausência.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar mais esta realização.

À Universidade Federal do Ceará, por me oferecer conhecimento gratuito e a oportunidade de me tornar Mestre.

Aos meus pais, Maria de Lourdes Félix de Andrade e Osmar de Andrade, por me darem condições e apoio para realizar mais um sonho e por sempre acreditarem em mim. Obrigada pelo apoio incondicional. Amo vocês.

Ao meu filho, Caio Andrade, pelo carinho, alegria e pelos momentos de descontração.

A minha irmã, Luiza Helena, pelo incentivo e apoio diário. Obrigada por ser um bom exemplo a seguir!

Ao meu irmão, Júnior (Fião), pela alegria proporcionada.

Ao meu namorado, Lincoln Davi, pela dedicação, amor, paciência, companheirismo, compreensão e ajuda. Obrigada por ter sido minha luz em todos os momentos.

Ao meu orientador Professor Dr. Rivelino Martins Cavalcante, por me orientar neste trabalho, pelos dias dedicados a mim, pelas tardes “perdidas” ao meu lado me ajudando.

À Professora Dra Rozane Valente Marins e o Professor Dr. Luiz Drude de Lacerda, pela oportunidade e apoio na realização deste trabalho.

Aos amigos e companheiros de trabalho do *LACOr*, André, Danielle, Diógenes Wersângela, Renan e Gabi, pela ajuda e descontração, facilitando o dia a dia no laboratório. Valeu galera!!

Aos amigos do LBC, Edvar, Regina, Talita, Isabele, José de Paula (Júnior), Louize, Andréa, Cecília, Breno, Rafaela, Karen, Moisés pela paciência, ajuda e momentos de descontração.

Ao amigo Tiago Farias, pela grande ajuda companheirismo e amizade.

Ao Corpo Docente do programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, pelo conteúdo aprendido.

Aos Funcionários do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, pela convivência.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, coordenador do Laboratório de Análises de Traço – LAT, por todo o suporte técnico disponibilizado.

Ao professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, coordenador do Grupo de Química de Materiais – GQMAT.

Ao Dr. Rommel B. Viana do Centro de Análises Químicas da Universidade de São Paulo – USP.

À CAPES pelo fomento a bolsa de mestrado que me foi concedida.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para mais uma vitória.

OBRIGADA!

"É melhor lançar-se à luta em busca do triunfo, mesmo expondo-se ao insucesso, do que ficar na fila dos pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, por viverem nessa penumbra cinzenta de não conhecer vitória e nem derrota".

(Franklin D. Roosevelt)

RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) fazem parte de um grupo de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs), os quais têm impactado o meio ambiente. Outro motivo de interesse de estudo dos HPAs é a utilização dos mesmos como marcadores moleculares na distinção entre fontes antrópicas (pirogênicas ou petrogênicas) e naturais (biogênicas ou petrogênicas). Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo: avaliar o impacto das atividades humanas na bacia do rio Jaguaribe utilizando HPAs como marcadores moleculares específicos, determinando as concentrações de HPAs em sedimentos superficiais, suas prováveis fontes, como também, avaliar a forma de transporte e estimar o risco ambiental. Foram escolhidos oito pontos, três com influências fluviais e cinco pontos com predominância estuarina. O somatório da concentração de HPAs variou de 0,69 a 3752,02 $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$, sendo semelhante aos níveis encontrados em outros estudos, considerados pouco e moderadamente impactados. Foram utilizadas razões diagnósticas de HPAs para distinguir possíveis fontes de origem desses contaminantes. A razão $\% \text{PER}/\Sigma_{\text{HPAs}} 5 \text{ anéis}$ mostrou que a maior parte das amostras há o predomínio antrópico, com exceção das amostras PF1, PF2 e PF3 que mostraram aporte natural. Para distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas foram utilizadas as razões das concentrações dos HPAs de baixa e alta massa molar e os diagramas cruzados das razões diagnósticas FEN/ANT x FLT/PIR e ANT/ $\Sigma(178)$ x FLT/ $\Sigma(202)$. De modo geral, nas amostras (PF1, PF2 e PF3) com influência fluvial houve a predominância de processos pirolíticos e nas amostras localizadas em área estuarina (PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8) foram constatadas contribuições petrogênicas. Na avaliação dos fatores governantes do transporte dos HPAs, a análise de agrupamento hierárquico demonstrou uma forte correlação de boa parte dos HPAs com os ácidos húmicos e fúlvicos, carbono orgânico e com carbono negro, tanto nos pontos fluviais como nos estuarinos, havendo um pequeno aumento na quantidade de compostos correlacionados no estuário em relação à análise fluvial. Na avaliação ambiental, do risco ecológico, de forma geral, os sedimentos analisados não apresentaram níveis acentuados de toxicidade, principalmente em relação aos níveis de Benzo(a)pireno. Apenas algumas amostras apresentaram níveis acima dos considerados tóxicos, podendo exibir algum perigo potencial aos organismos.

Palavras – chave: marcadores moleculares, transporte e risco ecológico.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are part of a group of compounds denominated persistent organic pollutants (POPs), which have impacted the environment. Another interesting study of PAHs is their use as molecular markers to distinguish between anthropogenic sources (pyrogenic or petrogenic) and natural (biogenic or petrogenic). Thus, this study aims for: assess the impact of human activities in the river basin Jaguaribe using PAHs as specific molecular markers, determining the concentrations of PAHs in surface sediments, their likely sources, but also evaluate how for transport and estimate the environmental risk. We chose eight points, three-influenced by fluvial predominance and five points with predominance estuarine. The sum concentration of PAHs ranged from 0.69 a 3752.02 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ similar to levels found in other studies considered poorly and moderately impacted. We used diagnostic ratios of PAHs to distinguish possible sources of origin of these contaminants. The reason % PER / Σ PAHs 5 rings showed that most samples there is a predominance anthropic, except for the samples PF1, PF2 and PF3 showed that natural supply. To distinguish petrogenic and pyrolytic sources used were the reasons for the low concentrations of PAHs and high molecular weight and cross diagrams of diagnostic reasons FEN/ANT x FLT/PYR and ANT/ Σ (178) x FLT/ Σ (202). In general, the samples (PF1, PF2 and PF3) influenced fluvial processes predominated in the samples and pyrolytic located in the estuarine area (PEs4, PES5, PES6, and PEs7 PEs8) were found petrogenic contributions. In evaluating the factors governing the transport of PAH, hierarchical cluster analysis showed a strong correlation of most of the PAHs with humic and fulvic acids, organic carbon and carbon black, both in points and in river estuaries, with a small increase the amount of related compounds in the estuary relative to river analysis. In the environmental assessment of ecological risk, in general, the sediments analyzed showed no marked toxicity levels, especially in relation to the levels of benzo (a) pyrene. Only a few samples had levels above those considered toxic and can display any potential danger to organisms.

keywords: molecular markers, transport and ecological risk.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários.....	5
Figura 2 Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários (Fernandes, 2001)...	22
Figura 3 Localização dos pontos coletados.....	33
Figura 4 Fluxograma do procedimento global de análise de HPAs em sedimento.	34
Figura 5 Esquema do programa de temperatura de separação dos HPAs.	41
Figura 6 Cromatograma de separação dos HPAs utilizando CG-MS.....	42
Figura 7 Somatório das concentrações de HPAs em sedimentos do rio Jaguaribe.	48
Figura 8 Classificação da poluição por HPAs.....	49
Figura 9 Estimativa de fonte para o rio Jaguaribe.	52
Figura 10 Razões das concentrações dos HPAs de baixa e alta massa molares.....	54
Figura 11 Diagrama cruzado da razão diagnóstica FEN/ANT x FLT/PIR.	56
Figura 12 Diagrama cruzado da razão diagnóstica ANT/ $\Sigma(178)$ x FLT/ $\Sigma(202)$	56
Figura 13 Percentual granulométrico dos sedimentos do rio Jaguaribe.....	58
Figura 14 Distribuição de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos nas amostras de sedimento do rio Jaguaribe.....	60
Figura 15 Agrupamento pela variância mínima e distância euclidiana usando-se a análise multivariada para o conjunto de dados das amostras fluviais estudadas no rio Jaguaribe.	62
Figura 16 Agrupamento pela variância mínima e distância euclidiana usando-se a análise multivariada para o conjunto de dados das amostras estuarinas estudadas no rio Jaguaribe. ...	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1 Inventário das emissões de HPAs na Inglaterra em 1993 (COSTA, 2001)	8
Tabela 2 Principais propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US-EPA (Cavalcante, 2007)	11
Tabela 3 Razões diagnósticas de HPA.....	17
Tabela 4 Atividades desenvolvidas, desenvolvimento populacional e frota veicular terrestre dos pontos amostrais na sub-bacia do baixo Jaguaribe (COGERH,2009; IPECE, 2006 e IBGE, 2010)	30
Tabela 5 HPA de interesse com número de anéis, m/z (relação massa/carga), TR (tempo de retenção) e padrão <i>surrogate</i> correspondente.....	36
Tabela 6 Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do Padrão Interno (PI).43	
Tabela 7 Parâmetros utilizados na curva de calibração.	44
Tabela 8 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	46
Tabela 9 Taxas de recuperação média do padrão <i>surrogate</i>	47
Tabela 10 Concentração de HPAs ($\mu\text{g. Kg}^{-1}$ peso seco) em sedimentos superficiais de diversas regiões	50
Tabela 11 Probable Effect Levels (PEL) expressos em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco para matriz sedimento (CCME, 2002).....	64
Tabela 12 Concentração de HPAs individuais em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco em sedimento do rio Jaguaribe.....	65
Tabela 13 Valores de referência para contaminantes em sedimentos marinhos segundo a NOAA com base em Long et al.(1995).	66
Tabela 14 valores de concentração de benzo(a)pireno e o somatório das concentrações dos HPAs em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ (peso seco) em sedimento do rio Jaguaribe.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno – Deuterado
Aci	Acenaftileno
AFs	Ácidos Fúlvicos
AHs	Ácidos Húmicos
AMM	alta massa molar
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benza(a)Pireno
BbF	Benzo(b)Fluoranteno
BC	Black Carbon (Carbono Negro)
BeP	Benzo(e)Pireno
BghiP	Benzo[ghi]Perileno
BkF	Benzo(k)Fluoranteno
BMM	HPAs de baixa massa molar
CCME	Canadian Council of ministers of the Environment
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do meio ambiente
Cri	Criseno
Cri-d12	Criseno – Deuterado
CV	Coefficiente de variação

DCM	Dicloro-metano
DhaA	Dibenzo[a,h]Antraceno
DP	desvio padrão
ERL	Effect range- low (Faixa de efeitos- baixa)
ERM	Effects range- median (Faixa de efeitos- média)
Fen	Fenantreno
Fen-d10	Fenantreno – Deuterado
Fl	Fluoreno
Flu	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
HUM	Humina
IARC	International Agency for Research on Cancer(Agência Nacional para Pesquisa de Câncer)
IncdP	Indeno[1,2,3-cd]Pireno
Koc	Constante de partição com carbono
Kow	Coefficiente de Partição octanol-água
KPa	Quiilopascal
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
m/z	razão massa/carga
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno

Naf-d8	Naftaleno - deuterado
NOAA	National Oceanographic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceanográfica e Atmosférica)
PEL	Probable effect level (Nível de efeitos prováveis)
PER	Perileno
PER-d10	Perileno – deuterado
pH	Potencial hidrogeniônico
Pir	Pireno
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
SHs	Substâncias Húmicas
TEL	Threshold effect level (Limiar de efeitos)
TOC	carbono orgânico total
TR	tempo de retenção
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência Norte Americana de Proteção Ambiental)
µg	Micrograma
Σ16 HPAs	somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XI
LISTA DE TABELA	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
SUMÁRIO.....	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	4
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	4
2.1.1 Características gerais	4
2.1.2 Caracterização de fontes de emissão	6
2.1.3 Propriedades físico-químicas dos HPAs.....	10
2.1.4 A queima de biomassa e a emissão de HPAs.....	13
2.2 Marcadores moleculares.....	13
2.2.1 Características gerais	13
2.2.2 O uso de HPAs como marcadores moleculares no Brasil.....	18
2.3 Transporte de poluentes em sistemas estuarinos	20
3 OBJETIVO.....	26
4 ÁREA DE ESTUDO.....	27
4.1 Características e aspectos da área de estudo.....	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 Validação da metodologia cromatográfica.....	31
5.1.1 Preparo das soluções analíticas	31
5.2 Procedimento experimental	32
5.2.1 Limpeza do material	32
5.2.2 Amostragem	32
5.2.3 Técnica de extração	35
5.2.4 Procedimento de <i>clean-up</i>	35
5.2.5 Identificação dos analitos de interesse.....	35
5.2.6 Condições cromatográficas para determinação de HPAs	37
5.3 Determinação do teor de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO).....	37
5.4 Determinação de substâncias húmicas (S.Hs) e substâncias fúlvicas (S.Fs).....	37
5.5 Determinação de Carbono Negro em sedimento (“black carbon - BC”).....	38
5.6 Análises Granulométricas.....	39
5.6.1 Secagem inicial e quarteamento	39
5.6.2 Peneiramento Úmido e Pipetagem	40
5.7 Controle de qualidade.....	40

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1 Validação da metodologia cromatográfica	41
6.1.1 Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos	41
6.1.1.1 Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção	41
6.1.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-MS	42
6.1.2.1 Fidelidade	42
6.1.2.2 Faixa linear de trabalho	43
6.1.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	45
6.1.2.4 Recuperação do padrão <i>surrogate</i>	46
6.2 Distribuições de HPAs em sedimento do rio Jaguaribe	47
6.2.1 Concentração de HPAs em sedimentos	47
6.2.2 Identificação de fontes	51
6.2.2.1 Distinção entre aportes naturais de aportes antrópicos	51
6.2.2.2 Fontes petrogênicas versus pirolítica	53
6.3 Avaliação da forma de transporte e deposição de HPAs no rio Jaguaribe.....	57
7 CONCLUSÃO	68
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FURUTOS	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos despertam atualmente grande interesse na sua distribuição e concentração nos comportamentos ambientais, devido principalmente ao poder de bioacumulação, dispersão e perigo aos organismos. No que se refere ao contaminante de interesse deste trabalho, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), são de grande interesse ambiental em virtude do seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (IARC, 2009; USEPA, 2009). Outro motivo de interesse de estudo dos HPAs é a utilização dos mesmos como marcadores moleculares na distinção entre fontes antrópicas (pirogênicas ou petrogênicas) e naturais (biogênicas ou petrogênicas). Marcadores moleculares podem ser definidos como compostos cujas estruturas estão ligadas a origens específicas, indicando a presença de uma fonte específica (EGANHOUSE, 1997). Graças as suas estruturas únicas, podem gerar informações específicas difíceis de obter por outro meio. Tais moléculas são relativamente estáveis, possuindo elevada resistência aos processos de intemperismo e biodegradação, sendo, dessa forma, facilmente correlacionadas às fontes de contaminação (EGANHOUSE, 1997).

Os HPAs são formados naturalmente durante o processo geológico termal e durante a queima de vegetação. Contudo, as principais fontes de HPAs no meio ambiente são de origem antropogênica, particularmente a queima de combustíveis fósseis, processos de pirólise, derramamento de produtos de petróleo e incineração de lixo. O destino dos HPAs na natureza é influenciado por uma série de fatores que determinam a taxa de degradação e a extensão do metabolismo, como: propriedades físico-químicas dos HPAs (p.ex.: peso molecular, solubilidade em água, volatilidade, presença de grupos funcionais e concentração); pH do meio; temperatura; concentração de oxigênio; salinidade; tipo de sedimento e nutrientes. As propriedades físico-químicas influenciam fortemente no caráter hidrofóbico desses compostos, sendo um dos fatores preponderantes na acumulação dos HPAs em sedimentos (BAUMARD *et al.*, 1999).

No Semiárido nordestino, a produção de lenha e carvão vegetal é da maior importância para a sobrevivência de milhares de pequenos produtores rurais. Nos anos em que a produção das lavouras é afetada pelas secas e não se provêm os meios para garantir a segurança alimentar familiar, a reserva florestal – o chamado ‘pedaço de mato’ – transforma-se, em muitos casos, em elemento de mitigação dos efeitos das secas. Nessa situação, a produção de lenha e carvão vegetal, ao lado da venda de sua mão de obra para outros produtores e a

imigração são as poucas opções restantes, ante a quebra das colheitas. (CARVALHO *et al.*, 2000).

As produções de lenha são dispersas em toda a área de caatinga, sendo maiores no Ceará (4,3 milhões de m³) e na Bahia (4,0), seguidos do Piauí (1,4) e de Pernambuco (1,3), e menores em Sergipe (0,3) e Alagoas (0,1) (IBGE, 2005). Segundo o Ministério do Meio Ambiente, o Ceará figura como o segundo Estado que mais desmatou o bioma Caatinga nos últimos anos, atrás apenas da Bahia. O IBAMA aponta a extração ilegal da mata nativa, convertida em lenha e carvão vegetal, como um dos fatores responsáveis por esse desmatamento, bem como as queimadas para pastoreio. (MENDES, 2011b; MONTEIRO, 2011). A queima da lenha por ser incompleta, potencializa emissões de dióxido de carbono, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, além de compostos orgânicos particulados. A exposição a esses gases provoca doenças respiratórias. Esse ar respirado pode ser comparado ao ar dos grandes centros urbanos e ao hábito de fumar vários cigarros ao dia. (BORGES, 1994)

O rio Jaguaribe é o principal curso d'água do Estado do Ceará e sua bacia de drenagem ocupa cerca de 50% do território cearense. A bacia hidrográfica do Jaguaribe é dividida em cinco Sub-bacias e drena uma área total de 72.043 Km². O canal estuarino do Jaguaribe possui uma barreira artificial, que fica aproximadamente a 34 km da foz do rio, na cidade de Itaiçaba. Embora a construção de barragens tenha função benéfica, proporciona alterações no fluxo natural de um rio, com alterações no regime de vazão à jusante, afetando a descarga de sedimento e erosão (RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS, 2006). Apesar das cidades que rodeiam o rio serem pequenas, o impacto causado por elas é grande e a ausência de estudos é um fator que contribui para a falta de informação. O aumento dos assentamentos urbanos traz como consequências: o aumento da frota veicular (p. ex. Russas – 22.794, Jaguaruana- 6.803, Itaiçaba- 1.611, Aracati-12.911, Fortim-1.580), de oficinas, de postos de gasolinas, do *runoff* urbano, das indústrias, entre outros (IBGE, 2010). Esses fatores têm uma contribuição significativa de poluição dos recursos hídricos.

Vários estudos são conduzidos com o intuito de avaliar o destino, especiação e adsorção de contaminantes orgânicos entre a interface continente-oceano. Rios são importantes rotas para o transporte de contaminantes, oriundos de atividades humanas, para as regiões estuarinas e para os oceanos adjacentes. Os processos químicos existentes em zonas estuarinas geralmente se encontram em equilíbrio, porém sempre a procura do

restabelecimento de outros estados de equilíbrio mais favoráveis (LICK, 2009). Desta forma, verifica-se um constante estado de competição entre os componentes dos ambientes aquáticos por contaminantes (p.ex.: constituintes da matéria orgânica e fração mineralógica), ocasionando o restabelecimento de novos estados de equilíbrio (HOUNG E WEBER Jr., 1995; WEBER JR. *et al.*, 1999; WEBER JR. *et al.*, 2001; XING *et al.*, 1996). As alterações físico-químicas e hidrodinâmicas são comuns ao longo do caminho entre o continente-oceano, especialmente em zonas estuarinas, que favorecem a formação de outros estados de equilíbrio pela liberação ou captura de contaminantes orgânicos. Além disso, uma grande competição ocorre, sendo esse fator fundamental para o destino de contaminantes entre o estuário e o oceano adjacente (BAUDO *et al.*, 1990).

Este trabalho foi governado pela ausência de estudos na região, bem como em outras regiões caracterizadas de semiárido em outros continentes. E devido à importância e ao destaque desta região, no que se referem às metamorfoses na estrutura produtiva e espacial em curso nas últimas quatro décadas, reflexo das políticas públicas e privadas. Por pouco mais de cinco séculos, os recursos florestais do semiárido têm sido objeto de utilização intensa para a satisfação de necessidades humanas da região semiárida mais povoada do planeta. Na realidade, os recursos florestais da região servem a uma multiplicidade de fins, estando presentes na alimentação, habitação, vestuário, lazer e saúde das populações, através do fornecimento de bens e serviços das florestas na forma de frutos, fibras, corantes, ervas medicinais, madeira para construção, lenha, água e ar puro. (AB'SABER, 1999).

2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

2.1.1 Características gerais

Os HPAs fazem parte de um grupo de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs), os quais têm impactado o meio ambiente e por isso são motivos de numerosas pesquisas (MACDONALD *et al.*, 2005). Os HPAs que apresentam entre 4 e 6 anéis aromáticos são altamente mutagênicos e carcinogênicos, enquanto que os de 2 e 3 anéis aromáticos, apesar de menos mutagênico, são altamente tóxicos (PEREIRA NETTO *et al.*, 2002, IARC, 2009; USEPA, 2009). Por conta disto, a Agência Proteção Ambiental Americana (USEPA) sugere o monitoramento dos chamados 16 HPAs prioritários, como apresentados na Figura 1: naftaleno, acenaftileno, acenaftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo[a]antraceno, pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno.



naftaleno



acenaftileno



acenafteno



fluoreno



fenantreno



antraceno



fluoranteno



pireno



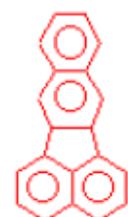
benz[a]antraceno



criseno



benzo[b]fluoranteno



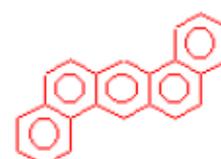
benzo[k]fluoranteno



benzo[a]pireno



indeno[1,2,3-cd]pireno



dibenz[a,h]antraceno



benzo[g,h,i]perileno

Figura 1 Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários

De acordo com a Agência Internacional para Pesquisa de Câncer (IARC), os HPAs com maior poder carcinogênico são os benzofluorantenos, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno (1,2,3-cd) pireno. Dentre esses o benzo(a)pireno é considerado o mais cancerígeno (WILD,1995). Segundo a USEPA, o benzo(a)pireno em quantidades superiores a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ na água potável causa problemas à saúde. A exposição ao composto em períodos curtos pode produzir a deterioração dos glóbulos vermelhos no sangue, levando à anemia. A exposição prolongada a concentrações superiores a 2 mg L^{-1} causa um efeito potencial no desenvolvimento de cânceres. Além dos próprios HPAs, os seus produtos de metabolismo, gerados por organismos terrestres e aquáticos, também possuem características mutagênicas, carcinogênicas e teratogênicas. Esses compostos se ligam às moléculas do DNA (ácido desoxirribonucléico) e do RNA (ácido ribonucléico), quebrando-as e formando uma base para o desenvolvimento de tumores (WILD, 1992).

Os efeitos carcinogênicos e mutagênicos dos HPAs oriundos da combustão de biomassa e de processos industriais têm sido indicados por estudos epidemiológicos, estudos em animais e teste de Ames (AMES *et al.*, 1975; HSU *et al.*, 1997; CHING *et al.*, 1997; PREUS *et al.*, 1997; BOUCHARD & VIAU, 1998; ANGER *et al.*, 1997; HADDAD *et al.*, 1997; VAN BEKKUM *et al.*, 1997; BAI *et al.*,1998).

Ao considerar a preocupação com a produção de alimentos destinados a consumo humano, a presença de HPAs no solo também podem contaminar estes alimentos, particularmente quando produzidos em áreas próximas à fonte de emissão (ZOHAIR *et al.*, 2006; MORET *et al.*, 2007), assim como quando presentes no sedimento podem contaminar peixes e provocar alterações reprodutivas e imunológicas nestes animais conforme revisão apresentada por Reynaud e Deschaux (2006).

2.1.2 Caracterização de fontes de emissão

Os HPAs são introduzidos no ambiente por fontes naturais e antrópicas (HINCHEE *et al.*, 1994). As principais fontes naturais incluem a queima natural de florestas, as emissões vulcânicas e os afloramentos naturais de petróleo, (processos petrogênicos) (HINCHEE *et al.*, 1994). Alguns organismos, tais como bactérias, algas e fungos podem produzir naturalmente HPAs, (processos biogênicos) (CATTER *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2008). HPAs de origem pirolíticas, resultam da combustão incompleta de matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. Acredita-se que esses HPAs são formados pela “quebra” ou “rompimento” da própria matéria orgânica em moléculas menores

durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979; MEYER E ISHIWATARI, 1993). Os HPAs de origem petrogênicas são formados por processos diagênicos, que neste caso, remetem a condições de baixa temperatura relativa, sobre escalas geológicas de tempo. Essas condições influenciam a composição primária de moléculas alquiladas, onde HPAs são derivados principalmente de material vegetal fóssil (NEFF, 1979). Processos diagênicos também podem formar HPAs através de precursores biogênicos, como por exemplo, os terpenos, derivados de material vegetal e que potencialmente geram hidrocarbonetos polinucleados como os retenos, crisenos e alguns compostos derivados de fenantreno (MEYER E ISHIWATARI, 1993; SILLIMAN *et al.*, 1998).

As fontes naturais são infinitamente insignificantes frente às fontes antrópicas (SOCLO *et al.*, 2000). As fontes antropogênicas de HPAs geralmente estão ligadas ao manuseio ou à combustão incompleta da matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados, (processos pirogênicos) (HINCHEE *et al.*, 1994; PEREIRA NETTO *et al.*, 2000). Os HPAs podem estar presentes nas formas gasosas, particulada e/ou dissolvida, sendo detectados na água, solo, sedimento, material particulado atmosférico, organismos aquáticos e alimentos (KENNISH, 1992).

Os HPAs possuem alta capacidade de distribuição através do planeta, sendo caracterizados como ambientalmente estáveis, resistentes a degradação, bioacumuláveis, hidrofóbicos e tóxicos (KENNISH, 1992; SUNDT *et al.*, 1998; BAUMARD *et al.*, 1999; WITT, 2002), podendo ser identificados em áreas remotas distantes de fontes antrópicas (MACDONALD *et al.*, 2005). A atmosfera constitui um meio importante de transporte e distribuição dos HPAs (KENNISH, 1992). Alguns HPAs são empregados comercialmente, nos quais está incluído o naftaleno, utilizado como inseticida e repelente, e o fenantreno, intermediário nas sínteses de inseticidas e resinas (USEPA, 2006). Em grandes centros urbanos, a principal fonte de HPAs para os corpos hídricos é através do *runoff* urbano, caracterizando-se como fonte pontual em grandes metrópoles (WALKER *et al.*, 1998). Outros estudos apontam a pirólise da matéria orgânica como a principal fonte de HPAs para ambientes costeiros e estuarinos (SUESS, 1976; NEFF, 1985; KENNISH, 1992).

A Tabela 1 apresenta uma estimativa da emissão de HPAs por diversas fontes na Inglaterra em 1993 (APARG, 1995), podemos observar que a combustão doméstica de carvão e madeira e a emissão de veículos automotores são bastante importantes. No Brasil não existe

ainda uma base de dados que permita estimar as quantidades e as fontes de HPAs lançados na atmosfera.

Tabela 1 Inventário das emissões de HPAs na Inglaterra em 1993 (COSTA, 2001)

Processo	Emissão estimada de HPAs (tonelada)
Queima de carvão residencial	110 - 280
Produção de alumínio	100*
Emissão veicular	50 - 470
Plantas de Produção de coque (coqueiras)	47 - 90
Queima doméstica de madeira	26 - 320
Queima de pneus usados	23*
Fogos naturais	8*
Unidades de sinterização	4,6*
Queima de palha de plantação de cereais	4 - 10
Produção de energia (queima por óleo)	0,8*
Produção de energia (queima de carvão)	0,2 - 9
Queima de madeira por indústrias	0,2 - 65
Gases emitidos em resíduos domésticos	0,06 - 0,08
Incineração de resíduos sólidos domésticos	0,05 - 0,7
Fornos elétricos (produção de aço e ferro)	0,03 - 4
Queima de carvão industrial e comercial	0,01 - 0,7
Incineração de resíduos químicos	0,005 - 0,07
Incineração de resíduos hospitalares	0,004 - 0,06
Incineração de lama de tratamento de esgoto	0,001 - 0,02
Total	380 - 1400

*baseado em apenas uma medida

Os HPAs chegam até os ambientes costeiros através de efluentes domésticos e industriais, aporte atmosférico (através da precipitação de partículas e gases originados da queima de combustíveis fósseis e de madeira), derrames de petróleo ou derivados e síntese por organismos. Quantidades substanciais de HPAs também podem ser descarregadas via águas de escoamento superficial (*runoff*) e águas subterrâneas (BEDDING *et al.*, 1982; NEFF,

1985). Assim, o aporte de HPAs para o ambiente aquático irá refletir diretamente as atividades humanas desenvolvidas na área continental adjacente.

A baixa solubilidade e o caráter hidrofóbico dos HPAs contribuem para a associação com partículas inorgânicas e orgânicas em suspensão na coluna d'água (GEARING *et al.*, 1980; CHOU *et al.*, 1998). Uma vez dispersos na coluna d'água os mesmos são incorporados aos sedimentos de fundo, sofrem oxidação química, biodegradação e se concentram na biota (NEFF, 1979).

Em relação a outros compostos orgânicos, a biodegradação dos HPAs é particularmente difícil, ocorrendo sucessivamente de um anel benzênico a outro, e se processa principalmente em condições aeróbias, no entanto, pode ocorrer em condições anaeróbias através de sulfato-redução (COATES *et al.*, 1997). Esse fato limita a utilização de processos biológicos para a degradação dos HPAs (LALLEMAND-BARRES, 1995), contudo alguns fungos tem apresentado boa capacidade de degradação desses compostos (MOUGIN, 1999).

A capacidade dos HPAs de se adsorverem as partículas tornam o sedimento e o solo importantes compartimentos, pois frequentemente estas matrizes são as primeiras a apresentarem algum sinal deste tipo de contaminação antrópica e seus efeitos (MACDONALD *et al.*, 2000; ZHOU *et al.*, 1999). O acúmulo destes poluentes orgânicos no sedimento de lagos e solo podem ser explicados pela presença de fontes poluidoras próximas às regiões de estudo (QUIROZ *et al.*, 2005; KALFF, 2003; TOTTEN *et al.*, 2001).

Do ponto de vista do ciclo da matéria e do fluxo de energia, o sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais. No sedimento ocorrem inúmeros processos em virtude de sua composição química e biológica (restos de animais e vegetais), sendo assim sua análise é de fundamental importância não somente no estudo da evolução histórica, mas também é útil em se conhecer a intensidade e as formas de impactos a que foram submetidos os ecossistemas aquáticos e terrestres adjacentes (ESTEVES, 1988).

Em relação à persistência na água, em condições aeróbias as meias-vidas variam de 0,5 para 20 dias para os HPAs de pequena massa, como a naftaleno, e de 0,6 para 5,2 anos para os de grande massa molecular, como o pireno, (USEPA, 1990; CEPA, 1996). Observa-se também reações de foto-oxidação na água, com meias-vidas de 8,6 dias à 1,2 ano para o Benzo(a)pireno (SMITH *et al.*, 1978) e de 0,1 para 4,4 anos para o antraceno (RADDING *et al.*, 1976).

Diferentes estudos vêm demonstrando a presença humana e os níveis de HPAs em diferentes compartimentos ambientais como ar, solo e sedimento (ROSE E RIPPEY, 2002;

MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2005; BARRA *et al.*, 2005). Hafner e colaboradores (2005) verificaram uma estreita relação ($r^2=0,92$) entre a densidade populacional e a concentração de HPAs na atmosfera. Japenga e colaboradores (1988), em um estudo pioneiro de POPs, também atribuíram a presença de HPAs no sedimento com atividades urbanas e industriais nas proximidades dos locais de coleta.

2.1.3 Propriedades físico-químicas dos HPAs

As características físico-químicas gerais à classe dos HPA são altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e solubilidade extremamente baixa em água, tais características variam mais ou menos de acordo com o peso molecular. A resistência a oxidação, a pressão de vapor e a solubilidade em água tendem a diminuir com o aumento do peso molecular. As propriedades físico-químicas determinam a distribuição e comportamento dos HPA frente aos diferentes compartimentos ambientais: atmosfera, coluna d'água, solo, sedimento e biota. Vários processos de distribuição e transformação (evaporação, dissolução, sedimentação, foto-oxidação e biodegradação) determinam o destino dos HPAs, auxiliando nos estudos de avaliação de degradação e intemperismo no ambiente (NEFF, 2002; STOUT *et al.*, 2002; STOUT & WANG, 2007). As principais características dos 16 HPAs prioritários estão organizadas na Tabela 2.

Tabela 2 Principais propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US-EPA (Cavalcante, 2007)

Composto	Abreviatura	Fórmula molecular	Log Kow	Log Koc	Solubilidade em água (mmol.L ⁻¹)	Pressão de vapor a 25° C (Pa)	Constante de Henry a 25° C (KPa)
Naftaleno	Naf	C ₁₀ H ₈	3,36	3,11	2,4. 10 ⁻¹	10,4	4,89. 10 ⁻²
Acenaftileno	Aci	C ₁₂ H ₈	3,98	1,40	-	8,9. 10 ⁻¹	1,14. 10 ⁻³
Acenafteno	Ace	C ₁₂ H ₁₀	4,07	3,60	2,9. 10 ⁻²	2,9. 10 ⁻¹	1,48. 10 ⁻²
Fluoreno	Fl	C ₁₃ H ₁₀	4,18	3,80	1,2. 10 ⁻²	8,0. 10 ⁻²	1,01. 10 ⁻²
Fenantreno	Fen	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,15	7,2. 10 ⁻³	1,6. 10 ⁻²	3,98. 10 ⁻³
Antraceno	Ant	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,15	3,7. 10 ⁻⁴	8,0. 10 ⁻⁴	7,3. 10 ⁻²
Fluoranteno	Flu	C ₁₆ H ₁₀	4,90	4,58	1,3. 10 ⁻³	1,2. 10 ⁻³	6,5. 10 ⁻⁴
Pireno	Pir	C ₁₆ H ₁₀	4,88	4,58	7,2. 10 ⁻⁴	6,0. 10 ⁻⁴	1,1. 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂	5,61	5,3	-	2,8. 10 ⁻⁵	1,0. 10 ⁻⁴
Criseno	Cri	C ₁₈ H ₁₂	5,61	5,3	5,7. 10 ⁻⁷	8,4. 10 ⁻⁵	1,1. 10 ⁻⁴
Benzo(b)fluoranteno	BbF	C ₂₀ H ₁₂	6,04	5,7	-	2,0. 10 ⁻⁶	5,1. 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂	6,04	5,7	-	1,3. 10 ⁻⁷	4,4. 10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂	6,04	6,74	8,4. 10 ⁻⁷	7,3. 10 ⁻⁷	3,4. 10 ⁻⁵
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IncdP	C ₂₂ H ₁₂	6,58	6,2	-	1,3. 10 ⁻⁸	2,9. 10 ⁻⁵
Dibenzo(a,h)antraceno	DahA	C ₂₂ H ₁₂	6,50	6,52	3,7. 10 ⁻¹⁰	1,3. 10 ⁻⁸	7,0. 10 ⁻⁶
Benzo(g,h,i)perileno	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	6,84	6,2	6,0. 10 ⁻⁸	1,4. 10 ⁻⁸	2,7. 10 ⁻⁵

O *log Kow* é uma medida da hidrofobicidade ou lipofilicidade de um composto, que simula a partição dos compostos entre a fase aquosa e a fase orgânica. Este parâmetro caracteriza a tendência de uma molécula se acumular nos tecidos biológicos e nos organismos vivos, havendo uma elevada correlação entre o *log Kow* e o fator de bioconcentração (BARCELÓ E HENNION, 1997). Desta forma, quanto maior o *Kow*, mais lipossolúvel serão os HPAs. A tendência dos HPAs a formarem complexos com a matéria orgânica dissolvida aumenta com o peso molecular e hidrofobicidade e diminui com o aumento da salinidade (NEFF, 1985).

A constante de partição com carbono (*Koc*) consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto

para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). Diferentes ecossistemas podem adsorver HPAs em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico, os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de *Koc* variando de 10^3 a 10^4 , indicando um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos. Já os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos têm valores de *Koc* variando de 10^4 a 10^6 , indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente (LOPES E DE ANDRADE, 1996; NETTO *et al.*, 2000).

O comportamento dos HPAs no meio ambiente depende da pressão de vapor e solubilidade em água. Aqueles que apresentam uma baixa pressão de vapor e são hidrofóbicos têm pouca mobilidade quando atingem o solo, sendo a adsorção um processo importante, tanto em solos, sedimentos e também no material particulado presente na fase gasosa. A biodegradação é o meio mais comum de remoção dos HPAs no meio ambiente, todavia, HPAs parcialmente dissolvidos em água tendem a se adsorverem nos sólidos suspensos e em sedimento na coluna d'água, fato justificado pelo alto valor de *Koc* (coeficiente de partição correlacionado com substâncias orgânicas) (FROEHNER E MARTINS, 2008).

Os HPAs podem ser encontrados na fase vapor e/ou partícula cuja distribuição depende da pressão de vapor do HPA e da temperatura ambiente. Para o material particulado urbano, é esperado que os HPAs com pressão de vapor em torno de 1.10^{-5} kPa ocorram na fase vapor e para menores que 1.10^{-9} kPa ocorram na fase partícula. Qualquer HPA cuja pressão de vapor se encontra dentro desses limites, deverá ocorrer em ambas às fases, vapor e partícula (LANE, 1989). Em termos de estrutura, a 25 °C, HPAs com 2 e 3 anéis condensados encontram-se na fase vapor, com 4 e 5 anéis em ambas as fases e com 6 ou mais praticamente na fase partícula.

O processo de deposição seca para os HPAs particulados compreende três mecanismos (difusão, impactação e sedimentação), que dependem da forma e tamanho das partículas sobre os quais os HPAs estão adsorvidos, da velocidade do vento e do atrito atmosférico. Similarmente, a deposição seca para os HPAs na fase vapor depende da massa molecular e da polaridade da molécula. A deposição úmida é influenciada pelo tipo de tempestade (chuva, nevada) e outros parâmetros meteorológicos incluindo também a constante da lei de Henry (razão da pressão de vapor pela solubilidade aquosa do componente) (LANE, 1991).

2.1.4 A queima de biomassa e a emissão de HPAs

A combustão de biomassa tem causado grande impacto ambiental devido à emissão de gases e partículas, que têm importantes funções na química da atmosfera e de ciclos biogeoquímicos (FEREK *et al.*, 1998; ARTAXO *et al.*, 1990; CRUTZEN & ANDREAE, 1990; KAUFMAN *et al.*, 1992; ANDREAE, 1991; WARD *et al.*, 1992). Na queima da biomassa tem-se a formação de etino (C_2H_2) e cianogênio (NCCN). O etino sofre polimerização via radicais livres até a formação dos núcleos aromáticos, originando os HPAs. Alguns HPAs contendo menor número de anéis aromáticos (Naf, Fen e Ant) reagem formando outros HPAs de maior peso (HEPP *et al.*, 1995).

No Brasil, há contribuição de material particulado (MP) provenientes das queimadas (p.ex.: cerrado, cana-de-açúcar, floresta Amazônica), dos processos agrícolas, da construção civil e de processos industriais (KAUFMAN *et al.*, 1998, WARD *et al.*, 1992). A queimada é usada por agricultores com o propósito de limpar a terra, removendo a vegetação seca indesejável. Em geral começa pequena, mas acaba espalhando-se pelos arredores tornando-se uma queimada descontrolada, principalmente se em regiões de difícil acesso. Outra prática é a produção de carvão vegetal, bem como as queimadas involuntárias.

A combustão de biomassa, principalmente madeira, pode resultar em uma significativa emissão de MP e HPAs para a atmosfera (OANH *et al.*, 1999; MCCKENZIE *et al.*, 1994; RADZI BIN, 1995). Estudo comparativo entre a madeira, o carvão mineral e o carvão vegetal, em sistemas de aquecimento residencial no sudeste da Ásia, mostrou que o fator de emissão de MP em miligramas por quilograma de combustível é de 51, 36 e 7,0 para queima da madeira, carvão vegetal e carvão mineral respectivamente. Entre os três combustíveis a madeira apresentou a maior concentração de HPAs no material particulado. (OANH *et al.*, 1999).

2.2 Marcadores moleculares.

2.2.1 Características gerais

Devido à ampla distribuição e a abundância de contaminantes presentes nos ecossistemas marinhos e costeiros, muitos estudos vem sendo realizados. A identificação e quantificação de contaminantes em matrizes ambientais (ar, água, solo, sedimento e biota) têm sido motivadas pela necessidade de entender e prever o comportamento, destino e efeitos das substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, bem como a ciclagem dos elementos e seu impacto na biosfera (EGANHOUSE, 1997). É imprescindível relacioná-los com as

fontes e origens da contaminação, isso possibilita a avaliação dos impactos ambientais e a proposição de medidas mitigadoras. A utilização de moléculas ou grupo de moléculas que possam ser relacionadas inconfundivelmente a origens específicas introduz o conceito de marcadores moleculares (PHILP, 1985b; EGANHOUSE, 1997; PETERS *et al.*, 2005a).

Marcadores moleculares podem ser definidos como compostos cujas estruturas estão ligadas a origens específicas (TAKADA E EGANHOUSE, 1998). Desse modo, a observação de um desses compostos no ambiente necessariamente indica a presença de uma fonte específica (EGANHOUSE, 1997). Graças a suas estruturas únicas, podem gerar informações específicas difíceis de obter por outras aproximações. Tais compostos são relativamente estáveis, possuindo elevada resistência aos processos de intemperismo e biodegradação, sendo, dessa forma, facilmente correlacionadas às fontes de contaminação (EGANHOUSE, 1997).

Compostos orgânicos relacionados estruturalmente a fontes biológicas específicas, utilizados como marcadores, podem ser denominados biomarcadores (EGANHOUSE, 1997). Biomarcadores fósseis são compostos residuais da matéria orgânica biogênica e de seus produtos diagenéticos. Incluem: os n-alcenos, os triterpanos, os isoprenóides acíclicos, os esteranos, entre outros, que podem ser úteis na identificação de fontes de contaminação por petróleo em ambientes aquáticos (VOLKMAN *et al.*, 1997).

Marcadores moleculares biogênicos são utilizados para identificar fontes biogênicas de matéria orgânica e para caracterizar a estrutura e atividade das comunidades microbianas. Exemplos é a lignina, os esteróis, pigmentos (clorofilas e carotenoides), os terpenóides, os ácidos graxos, os álcoois graxos, os fosfolipídios, entre outros (TAKADA E EGANHOUSE, 1998).

Os marcadores moleculares antropogênicos são compostos orgânicos introduzidos no ambiente através de atividades humanas relativamente recentes, portanto estão mais relacionados à contaminação ambiental (TAKADA *et al.*, 1997).

Quando o marcador molecular é utilizado para obter informações sobre fonte, transporte ou concentração de outros contaminantes, a similaridade e/ou a diferença entre as propriedades físico-químicas do marcador molecular e do contaminante de interesse devem ser consideradas. A propriedade mais importante que controla a concentração de poluente num ambiente aquático é a solubilidade, daí a relevância de se conhecer o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (chamado também de índice de hidrofobicidade) e da solubilidade dos compostos (TAKADA E EGANHOUSE, 1998).

Algumas moléculas que compõem o grupo dos hidrocarbonetos são utilizadas como marcadores moleculares por terem grande estabilidade química. Estes hidrocarbonetos configuram uma classe de compostos orgânicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, e especialmente presentes na composição do petróleo. Isto lhes confere um grande potencial como indicadores dos níveis e origens do material oriundo de fontes naturais e antrópicas no ambiente (FIGUEIREDO, 1999).

Em amostras ambientais, a complexidade química é muito grande. É comum, em muitas regiões, existirem variadas fontes de contaminação e essa característica torna a avaliação ambiental muito difícil. Devido à dificuldade de se avaliar uma determinada origem, os HPAs se tornam difíceis de serem caracterizados, pois as fontes podem advir de vários processos (p.ex.: pirólise, petrogênico e biogênico). A correta identificação das fontes de HPAs em amostras ambientais é uma tarefa bastante importante para estudos de avaliação e monitoramento de danos ambientais. Dessa forma, o uso de ferramentas que possibilitem a determinação das fontes torna-se imprescindível (BUDZINSKI *et al.*, 1997; PAGE *et al.*, 1999; READMAN *et al.*, 2002).

Devido à necessidade de se discriminar as fontes, vários estudos utilizam a ferramenta denominada razões diagnósticas para a elucidação dos aportes de HPAs. Essas razões são baseadas na estabilidade relativa dos HPAs, que é calculada a partir do calor de formação de compostos com mesmo peso molecular (isômeros) (YUNKER *et al.*, 2002b).

O uso das razões diagnósticas parentais como indicadores de fontes de HPAs requer alguns fundamentos: os HPAs parentais possuem uma habilidade relativa de distribuição, devido suas estabilidades termodinâmicas; cada fonte de HPAs possui sua característica própria; podem ocorrer modificações na composição do HPA entre as fontes e o sedimento (MENICONI, 2007).

Nesse sentido a utilização de índices, razões diagnósticas e tratamentos estatísticos têm sido extremamente aplicados. As técnicas mais utilizadas incluem os padrões de distribuição relativa dos compostos, a determinação de razões diagnósticas de compostos específicos (WANG *et al.*, 1999; READMAN *et al.*, 2002; YUNKER *et al.*, 2002a). Na Tabela 3 encontram-se as razões mais utilizadas com base em dados da literatura.

A diferença nos calores de formação entre fenantreno e antraceno (m/z 178) é $5,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, enquanto a diferença entre pireno e fluoranteno (m/z 202) é $20,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (HERNDON, 1995). Dessa forma, a razão diagnóstica entre pireno e fluoranteno é mais robusta para distinguir entre as fontes pirolíticas e petrogênicas.

Os HPAs de origem pirolíticas têm como característica principal baixo grau de alquilação, havendo uma predominância de compostos com alto peso molecular, contendo 4-6 anéis benzênicos (WANG *et al.*, 1999). Os HPA de baixo peso molecular (2-3 anéis) são predominantes na origem petrogênicas. Geralmente contém substituintes alquilados que, como regra geral, são mais abundantes que os HPA parentais. O perileno, um HPA de 5 anéis, tem sido associado a processos de diagênese de precursores, sendo formado em sedimentos anóxicos, sendo sintetizado por bactérias, algas e fungos. (LAFLAMME & HITES, 1978).

O fenantreno apresenta maior estabilidade que o seu isômero antraceno, desta forma a razão de Phen/Ant > 10 , é indicativo de aporte petrogênico, e a razão < 10 aporte pirolítico, assim como, a razão Flt/Pyr < 1 ou > 1 , são indicativos de aporte petrogênico ou pirolítico, respectivamente (BENLAHCEN *et al.*, 1997; BAUMARD *et al.*, 1998). A Tabela 3 mostra as principais razões diagnósticas dos HPAs.

Tabela 3 Razões diagnósticas de HPA

Razão	Faixa	Fonte	Referência
FEN/ANT	>15	Petrogênica	(SOCLO, 1986)
	<10	Pirolítica	
FLT/PIR	<1	Petrogênica	(SICRE <i>et al.</i> , 1987)
	>1	Pirolítica	
BaA/CRI	<0,4	Petrogênica	(WANG <i>et al.</i> , 1999)
	>0,9	Pirolítica	
ANT/ Σ (178)	<0,1	Petrogênica	(YUNKER <i>et al.</i> , 2002b)
	>0,1	Pirolítica	
FLT/ Σ (202)	<0,4	Petrogênica	(YUNKER <i>et al.</i> , 2002b)
	>0,4 e <0,5	Combustão de petróleo	
	>0,5	Combustão de carvão	
BaA/ Σ (228)	<0,2	Petrogênica	(YUNKER <i>et al.</i> , 2002b)
	>0,35	Pirolítica	
IP/ Σ (276)	<0,2	Petrogênica	(YUNKER <i>et al.</i> , 2002b)
	>0,2 e <0,5	Combustão de petróleo	
	>0,5	Combustão de carvão	
PER/ Σ (HPA 5 anéis)	>10	Biogênica	(BAUMARD <i>et al.</i> , 1998)
BaP/BeP	>0,5	Comb. de madeira e carvão	(BUCHELI <i>et al.</i> , 2004)
	<0,6	Fontes distintas veiculares	
	>0,6	Fontes veiculares	
FEN/FEN +ANT	0,88	Mat. particulado de vegetação	(HWANG <i>et al.</i> , 2003)
	0,94	Queima de óleo bruto	
BeP/BeP + BaP	0,45	Fuligem vegetal	(HWANG <i>et al.</i> , 2003)
	0,76	Queima de combustível	
PIR/PER	>0,8 – 15	Combustão	(SCHLZEMEIS, 2000)
	<0,8	Diagênese	(MIGASZEWKI <i>et al.</i> , 2002)

2.2.2 O uso de HPAs como marcadores moleculares no Brasil

Cordeiro (2003) em seu estudo utilizou HPAs como marcadores moleculares para distinção de fontes nos sedimentos do estuário da laguna dos Patos em Rio Grande-RS, uma área de vital importância no desenvolvimento regional, onde se concentram atividades industriais, portuárias e pesqueiras. Encontrou alta predominância de fontes pirogênicas sobre as petrogênicas, sendo justificadas pelo fato dos compostos de origem pirogênicas ter propagação predominantemente atmosférica, proveniente de fontes muito difusas, englobando desde contribuições naturais, como incêndios vegetais, passando por fontes urbanas como os motores à combustão, até contaminações de origem industrial, como o refino e a química do petróleo.

Garcia (2004) em seu estudo também utiliza HPAs como marcadores moleculares para a distinção de fontes de HPAs na lagoa dos Patos em Rio Grande-RS, os resultados indicaram uma predominância de HPAs de fontes pirolíticas. Portanto, é possível inferir que os principais responsáveis pela contaminação dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos por HPAs são os processos de queima. Tal constatação foi apontada anteriormente por Cordeiro (2003). Além disso, é possível que a liberação de resíduos do uso de derivados de petróleo (por exemplo, óleo de motor queimado de veículos e embarcações), esteja contribuindo para essa contaminação.

Tarozo *et al* (2010), na tentativa de diferenciar as fontes de HPAs petrogênicos e pirogênicos utilizaram razões de HPAs em amostras de sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Laguna em Santa Catarina, sendo conhecida internacionalmente por possuir um ecossistema aquático altamente produtivo. Infelizmente, o ambiente costeiro é também famoso pelos constantes conflitos causados por atividades humanas na área circundante: as pequenas fábricas, cultura de arroz, suinocultura, esgoto urbano, transporte e extração de carvão. Os resultados sugerem fontes de origens mistas, provavelmente oriundas de combustíveis fósseis e de combustão (gasolina, diesel, petróleo, madeira e carvão), com maior predominância da influência de produtos relacionados ao petróleo.

Meire *et al* (2008) realizaram experimentos utilizando razões de HPAs para diagnosticar as atividades desenvolvidas em diversos parques nacionais: Parque Nacional Itatiaia - PNIT (localizado entre Rio de Janeiro e Minas Gerais), Parque Nacional Serra da Bocaina - PNSB (localizado entre os estados do Rio de Janeiro e São Paulo), Parque Nacional Serra dos Órgãos - PNSO (Rio de Janeiro) e Parque Nacional de Jurubatiba - PNJUB (Rio de Janeiro). Em PNJUB, foram encontradas impressões digitais de pirólise, provavelmente,

decorrentes da queima da cana de açúcar, que é uma parte da atividade agrícola tradicional nesta área. Em PNIT incêndios florestais ocasionais podem também conduzir as relações para uma origem pirolítica. Em PNSO a origem petrogênica pode estar relacionada com a proximidade de tráfego da estrada que atravessa o Parque Nacional. Em PNSB não mostra qualquer tendência clara em seus sedimentos.

Cavalcante (2007) utilizou HPAs como marcadores moleculares para estimar as fontes emissoras de HPAs em dois estuários de Fortaleza (rio Cocó e rio Ceará). Os dois rios são localizados na área urbana. Os seus resultados sugerem que fontes pirolíticas são as principais fontes de HPAs para o sedimento de ambos os rios. Os dados mostraram que nos pontos próximos a áreas de grande fluxo automobilístico foi observado aporte antrópico proveniente da combustão de petróleo e seus derivados, bem como de carvão e madeira. Esses dados estão conforme o estudo realizado na atmosfera de Fortaleza (CAVALCANTE *et al.*, 2012), o qual mostrou a presença de HPAs oriundos das mesmas fontes encontradas nos sedimentos. O produto da queima de combustíveis fósseis e outras fontes de energia (madeira e carvão) são responsáveis pela poluição dos dois principais rios da cidade, através de emissão e deposição atmosférica, sendo o *runnoff* urbano, responsável pelo transporte para os rios Ceará e Coco.

Lima (2009) em seu estudo na zona costeira da Amazônia, uma área de grande crescimento urbano, acelerado desenvolvimento industrial e marcado por acidentes relacionados ao transporte e transbordo de petróleo, utilizou os HPAs como marcadores moleculares para emissão de fontes em três cidades: Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP). Os resultados mostraram que em Belém, as amostras possuem predominância de compostos pirolíticos podendo ser derivados da queima de biomassa local. Em Santana, apesar da grande quantidade de queima de biomassa ser responsável pelo aporte de hidrocarbonetos na atmosfera Amazônica, os HPAs encontrados nos pontos coletados não refletiram esta introdução, não foram suficientes para caracterizar as principais fontes neste canal. E em Barcarena, o resultado foi eficiente em caracterizar áreas de aportes de material derivado de combustão, pois houve o predomínio de compostos pirolíticos muito pronunciado em grande parte das amostras, possuindo também, indícios de introdução recentes de petróleo e/ou derivados.

Seyffert (2008) em seu estudo no Complexo Estuarino de Paranaguá (Paraná), região destacada por possuir grande urbanização, atividades portuárias e industriais e atividades turísticas e pesqueiras. Com a utilização de HPAs como marcadores moleculares para emissão de fontes e os resultados mostraram uma forte contribuição de fontes pirolíticas.

Farias (2008) em seu estudo na baía de Guanabara (RJ), local sujeito à poluição crônica e aguda de petróleo e derivados, uma área marcada por possuir muitos registros de derramamentos de óleos, utilizou HPAs como marcadores moleculares na distinção de fontes de HPAs em três manguezais dessa baía, em Suruí, Nova Orleans e Piedade. Os hidrocarbonetos no manguezal do Suruí apresentaram impressão digital petrogênica. Nos demais manguezais apontaram para uma mistura de HPAs de origem pirolítica e petrogênica. Havendo um *background* pirolítico que se sobrepõe a impressão digital petrogênica, em maior ou menor intensidade, dependendo da proximidade de fontes ou da ocorrência de derramamento.

Martins (2005) em seu estudo sobre marcadores geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (SP), área que tem se destacado como um dos principais polos econômicos do Brasil, devido ao complexo petroquímico e siderúrgico, ao Porto de Santos e à aptidão turística da região. O predomínio de HPAs de maior peso molecular indicou contribuição antrópica da queima de biomassa, carvão, óleo bruto e combustíveis fósseis. Pela análise dos hidrocarbonetos marcadores geoquímicos foi possível evidenciar o aporte destes compostos ao longo dos últimos anos. Este aporte foi associado com fontes antrópicas nas seções relacionadas aos últimos anos e como sendo de origem biogênica, nos períodos anteriores ao desenvolvimento urbano – industrial desta região.

2.3 Transporte de poluentes em sistemas estuarinos

Os ambientes aquáticos estuarinos são, entre os ambientes costeiros, os mais afetados pela contaminação. Os estuários são, geralmente, áreas intensamente utilizadas por atividades humanas, devido a sua situação geográfica privilegiada. Esta ocupação humana é conflitante com a função ecológica dos estuários, que são grandes produtores biológicos e servem de abrigo para muitas espécies de organismos, alguns deles com valor econômico (KENNISH, 1992). Esta região apresenta uma intensa dinâmica natural sendo fortemente influenciada pela ação das marés e apresentando uma grande variabilidade de parâmetros físico-químicos, tais como, elevada concentração de nutrientes, gradientes térmicos e variações de salinidade. Esses parâmetros são de fundamental importância para a compreensão dos processos dinâmicos de transferência de material terrestre para o oceano (MIRANDA *et al.*, 2002).

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos, que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento do rio, daí que a

compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos, além das propriedades dos próprios contaminantes. Numa perspectiva cíclica, um poluente, entrando num estuário por rota pontual ou difusa, é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais (FERNANDES, 2001).

A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo por isso acabar por se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, ou ressuspensos os sedimentos, voltar a ser mobilizada para a coluna de água. A fase dissolvida circula no estuário, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano (FERNANDES, 2001).

A distribuição entre a fase particulada e dissolvida é um dos mais importantes mecanismos no controle de transporte de poluentes em estuário, podendo um elevado número de fatores influenciar esta distribuição, nomeadamente a salinidade, o pH, o equilíbrio oxidação-redução e a complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos (STUMM & MORGAN, 1981). Quando um contaminante se encontra associado à fase sólida ele pode encontrar-se adsorvido à superfície do sólido, adsorvido na estrutura do sólido ou precipitado como uma estrutura molecular tridimensional na superfície do sólido (SPOSITO, 1984, EPA, 1999). No entanto, a adsorção – dessorção aparenta ser o processo chave em meios onde às condições de equilíbrio químico existem (EPA, 1999).

O conhecimento sobre a localização dos contaminantes presentes nos sedimentos e como eles são fortemente ligados ao sedimento é indispensável para estimar a extensão e eficácia dos processos de remediação e para determinar a disponibilidade e a mobilidade dos contaminantes e a toxicidade dos sedimentos.

A Figura 2 é uma representação das possíveis formas, destino, e localização de alguns grupos xenobióticos (por exemplo, HPAs), em várias matrizes ambientais, como por exemplo, solo, sedimento e água. (FERNANDES, 2001).

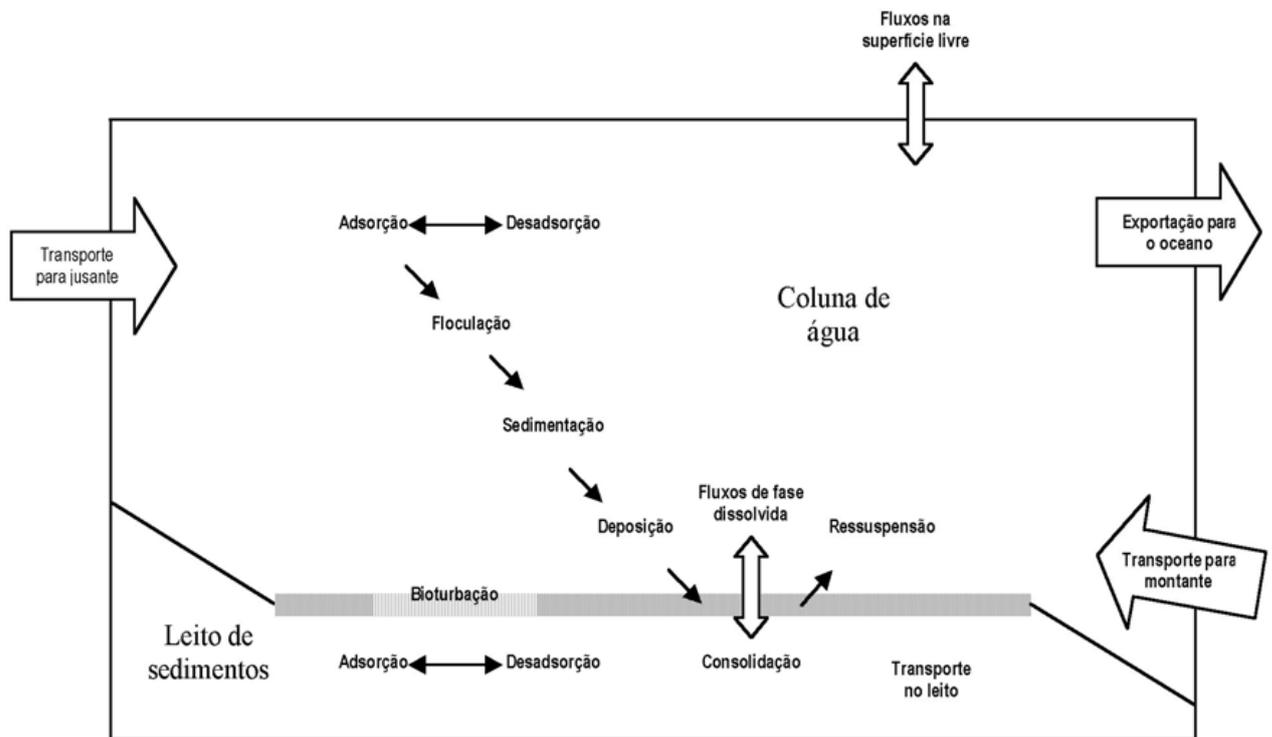


Figura 2 Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários (Fernandes, 2001)

Desta forma, o transporte de HPAs no sedimento pode ter vários fatores governantes, como por exemplo: a granulometria do sedimento, as substâncias húmicas, o carbono negro, o carbono orgânico, entre outros componentes presentes no sedimento.

Para a maior parte dos HPAs contidos na coluna de água, a sedimentação constitui-se no principal mecanismo de eliminação (CNRC, 1983). Os sedimentos são os depositários ambientais finais para a maior parte dos HPAs, onde se processam modificações químicas e bioquímicas muito lentas (PAYNER *et al.*, 1988). A granulometria dos sedimentos é um fator muito importante para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos (ZANARDI, 1996).

A maior parte da matéria orgânica de solos, água e sedimentos encontra-se na forma de substâncias húmicas (SHs). As SHs compreendem um grupo de compostos de carbono gerados na decomposição dos resíduos orgânicos que sofrem ressíntese, formando um material denominado de húmus (STEVENSON, 1994). Altos teores de matéria orgânica são relacionados aos ambientes com sedimentos finos, pois esse tamanho de grão é típico de ambientes de deposição. As partículas de pequeno tamanho associam-se a maior quantidade de matéria orgânica, devido a sua grande capacidade de adsorção (VIDAL E BECKER, 2006).

As SHs podem ser definidas como uma série de polímeros amorfos de coloração amarelada, marrom a preta, de peso molecular relativamente alto e formado por reações de

síntese secundárias, bióticas e abióticas, usualmente classificados em relação a sua solubilidade em álcali e ácidos (STEVEYSON, 1994).

As SHs são divididas em três frações com distintas características físico-químicas: ácidos fúlvicos (AFs), ácidos húmicos (AHs) e humina (Hum). As SHs contribuem com cerca de 80 a 90% de carbono orgânico total. A sua estrutura molecular, mesmo com a química moderna, é ainda assunto de muitos estudos e controvérsias (MOREIRA, 2006).

Os AFs são solúveis em meio alcalino e em ácido são diluído. São constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, que são mais reativos do que as outras duas frações pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que contém. Os AHs são solúveis em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído. São substâncias compostas por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada, formadas por meio de reações de síntese secundárias a partir de resíduos orgânicos de plantas, animais e micro-organismos (STEVENSON, 1994).

Alguns estudos revelaram que os AH apresentam maior teor de C, menor de O e teor similar de H que os AFs (PICCOLO, 2002), sendo comprovado com os estudos realizados por (CANELLAS E FAÇANHA, 2004). Os AHs e AFs são bastantes reativos por possuírem em suas estruturas grupos funcionais que contém oxigênio, tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas que são responsáveis pela acidez. A acidez dos AH é menor que a dos AF, o que está relacionado com seus menores teores de carboxilas (CANELLAS E FAÇANHA, 2004). O aumento da concentração de AH em relação aos AF indica que o sistema possui matéria orgânica mais estável (PICCOLO, 2001; STEVENSON, 1994).

A Hum é insolúvel em meio alcalino e meio ácido, possui reduzida capacidade de reação, possui elevada hidrofobicidade e forte interação com os componentes inorgânicos (RICE, 2001). A Hum apresenta baixa acidez em comparação com AFs e AHs, o que, ao lado da forte associação com os minerais, acarreta insolubilidade em meio aquoso alcalino. A insolubilidade da Hum pode ser proveniente da sua firme adsorção ou ligação a constituintes inorgânicos do solo (STEVEYSON, 1994).

Alguns fatores permitem compreender a dinâmica dos HPAs nas matrizes solo e sedimento, como por exemplo, a matéria orgânica. Com o aumento da matéria orgânica do solo pode haver um incremento na concentração de HPAs. De modo semelhante pode-se observar uma diminuição do teor da matéria orgânica nas camadas mais profundas de sedimento observando-se também o declínio nas concentrações destes poluentes (WITT & TROST, 1998).

Carbono negro (BC) é um contínuo de produtos de combustão, que compreende desde os subprodutos degradáveis da queima de biomassa até o material altamente condensado, de fuligem de combustível e grafite de rochas sedimentares. As partículas carbonáceas originadas por processos de combustão incompleta (BC) representam um grupo de compostos orgânicos exclusivamente terrestre encontrado em sedimentos marinhos (EGLINGTON & REPETA, 2003), tem apresentado um grande interesse científico recente (20 – 30 anos), e compreende uma fração significativa do carbono orgânico total (TOC) em solos e sedimentos, de 1 -20% (DICKENS *et al.*, 2004; CORNELISSEN *et al.*, 2005).

A combustão incompleta de combustíveis fósseis leva a reações de recondensação na fase gasosa que produz estruturas globulares altamente aromáticas (como fuligem); a combustão incompleta de biomassa de vegetação também produz resíduos carbonizados, porém menos condensados. Estes sub-produtos de reações de combustão variam bastante estruturalmente, porém todos possuem em comum uma estrutura tridimensional composta de lâminas aromáticas empilhadas, com tamanho que varia na faixa de nm a μm , altas áreas específicas (2 a $776 \text{ m}^2/\text{g}$) e nanoporosidade $< 10 \text{ \AA}$ (KOELMANS *et al.*, 2006).

Compreender as propriedades dos diferentes componentes do contínuo de combustão é essencial para uma interpretação precisa dos dados de BC; sendo o tamanho das partículas, o mecanismo de transporte e reatividade as principais variáveis (MASIELLO, 2004). O tamanho das partículas de BC é essencial na determinação das distâncias que será percorrida: as maiores tendem a depositar próximo à sua fonte, e as menores podem ficar retidas no ar e água, e são dispersas no ambiente por longas distâncias. Uma vez aportados no oceano, o material BC irá eventualmente ser preservado nos sedimentos. Em áreas costeiras podem ainda ser introduzidos na coluna d'água por ressuspensão (MITRA *et al.*, 2002).

Fernandes *et al.* 2003 investigaram a morfologia de diferentes BCs, com formas físicas e estados químicos variáveis (resíduos carbonáceos domésticos – chaminé; industrial – negro de carbono; urbano – fuligem de diesel e poeira urbana; e de processos naturais – resíduos de queima de vegetação). Os resultados mostraram características similares entre os resíduos industriais e urbanos, compostos de partículas esféricas pequenas ($< 50 \text{ nm}$) e grandes áreas superficiais específicas ($108 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Por outro lado, resíduos de vegetação são maiores ($> 1 \mu\text{m}$) e exibem estruturas com camadas grandes e baixas áreas superficiais ($< 8 - 20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Devido as suas características, as partículas de carbono negro podem reter poluentes, agir como um paleotraço de queima de biomassa e funcionar como reservatório de carbono antropogênico. Tem sido proposto que agem como um agente importante do efeito estufa devido à sua habilidade em absorver radiação solar (DICKENS *et al.*, 2004).

BC pode ser um dos componentes principais de exportação de carbono dos rios para o oceano, mas os fluxos ainda não são conhecidos, e conseqüentemente, sua distribuição entre fontes naturais e antropogênicas em escala global ainda é incerta (MITRA *et al.*, 2002; EGLINGTON *et al.*, 2003). BC tem sido reportado como causador de vários problemas respiratórios e cardiovasculares em humanos, pois o particulado no ar contém glóbulos de fuligem ultra-finos que migram para os pulmões carregando muitos compostos tóxicos carcinogênicos, como por exemplo, HPAs (KOELMANS *et al.*, 2006). Em contra partida, descobriu-se recentemente que partículas de BC também têm função vantajosa para o ambiente. Estes compostos, provavelmente, oferecem as fases de ligação mais importantes com HPAs, agindo como “supersorvente” também para outros compostos que o conecta com o ciclo global dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) (COMELISSEN & GUSTAFSSON, 2006; KOELMANS *et al.*, 2006).

Hidrocarbonetos são substâncias compostas exclusivamente de carbono e hidrogênio e podem ser encontrados na natureza como constituintes da matéria orgânica vegetal e animal. A determinação das fontes de hidrocarbonetos em amostras ambientais é difícil devido a sua multiplicidade e a modificação após a introdução e a deposição no meio ambiente (NRC, 1985). BC e HPAs são produtos da combustão incompleta de combustíveis fósseis, biomassa e de detritos de material orgânico (REDDY *et al.*, 2002). A relação entre BC e HPAs é discutida em vários estudos (GUSTAFSSON *et al.*, 1997; MITRA *et al.*, 2002; CORNELISSEN *et al.*, 2006; OEN *et al.*, 2006) onde são demonstrados a importância do BC na sorção de HPAs.

Dados existentes indicam que BC podem afetar significativamente a especiação de HPAs no ambiente. Um grande número de estudos reporta valores de Koc (coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico) mais elevados do que o esperado (excedendo 1 a 2 ordens de magnitude) em diferentes ambientes (lagunares, estuarinos e marinhos), o que sugere a presença de outra fase particulada condensada fortemente associada aos HPAs (GUSTAFSSON *et al.*, 1997). Em geral, nos casos onde a quantidade de BC no TOC é superior a 10%, cerca de 90% dos HPAs podem estar ligados à fração BC. Para HPAs, a sorção no material BC é 10 – 1000 vezes mais forte do que com outros materiais orgânicos geosorventes (como substâncias húmicas e fúlvicas) (CORNELISSEN *et al.*, 2006; OEN *et al.*, 2006).

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o impacto das atividades humanas na bacia do rio Jaguaribe utilizando HPAs como marcadores de fontes específicas. Desta forma os objetivos específicos são:

- Determinar as concentrações de HPAs em sedimentos superficiais;
- Identificar as principais fontes destes hidrocarbonetos no ambiente utilizando marcadores moleculares específicos e razões diagnósticas;
- Avaliar a forma de transporte e deposição de HPAs;
- Avaliação do risco ambiental.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Características e aspectos da área de estudo

O Rio Jaguaribe (jaguar-y-pe, que vem do tupi-guarani e significa Rio das onças) é o maior curso d'água do território cearense com 610 Km de extensão e o principal da Bacia do Jaguaribe, que ocupa cerca de 51,9% da área total do Estado com cerca de 75.669 de Km², balizando-se entre as coordenadas 4°30' e 7°45' de latitude sul e 37°30' e 41°00' de longitude oeste. Tem sua nascente localizada na Serra da Joanhina, município de Tauá, no entanto o Rio passa a receber o nome de Jaguaribe, a aproximadamente 4 km da cidade de Tauá, na confluência dos Rios Carrapateira e Trici, e deságua no Oceano Atlântico entre os municípios de Aracati e Fortim (CSBHAIJ). A Bacia Hidrográfica do Rio Jaguaribe está subdividida em 5 Sub-Bacias, que são: Sub-Bacia Hidrográfica do Alto Jaguaribe, Sub-Bacia Hidrográfica do Médio Jaguaribe, Sub-Bacia Hidrográfica do Baixo Jaguaribe, Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Salgado e Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Banabuiú.

O rio Jaguaribe e seus tributários percorrem uma região dominada, basicamente, pelas formações vegetais da Savana Estépica (Caatinga) e as de Tensão Ecológica, do tipo contato Savana-Estepe na região da Serra do Pereiro e Estepe-Floresta Estacional no setor extremo sul. A distribuição climática, de acordo com a metodologia adotada (IBGE) indica quatro tipos climáticos: úmido, subúmido, semiárido e árido, além de três tipos de transição, úmido a subúmido, subúmido a semiárido e semiárido a árido, sendo que 60% da bacia é abrangida pelo clima semiárido, que ocorre no sentido NE-SO, desde as proximidades do litoral até o extremo sudoeste. A temperatura média anual é de 23°C.

A região estuarina do rio Jaguaribe é dominada por florestas de manguezal, dos quais 215 km² estão localizados no entorno da gamboa do Cumbe. O manguezal do estuário do rio Jaguaribe, vem ao longo dos anos sofrendo os efeitos da exploração abusiva representados pela derrubada de árvores para lenha, pesca predatória, atividades salineiras e, no início da década de 80, com a instalação de viveiros para a criação de camarão. São, portanto, ambientes com alta vulnerabilidade à ocupação e fortemente instáveis quando submetidos à degradação (SOARES *et al.*, 2007).

Os grandes açudes da bacia do rio Jaguaribe, como o Castanhão e Orós, são responsáveis por 70% do volume total represado de suas águas. A açudagem tem sido caracterizada como o fator de maior impacto para a zona costeira devido à intensificação dos

baixos deflúvios do rio e do aporte de sedimentos para a zona costeira adjacente (MARINS *et al.*, 2002).

Contribuindo como importante fonte de renda para a região, o extrativismo está presente principalmente no baixo curso e na foz do rio Jaguaribe. O extrativismo vegetal tem maior expressão na exploração de carnaubais. Sua exploração está ligada, principalmente, à obtenção de cera e uso de suas folhas secas, utilizadas como palha para confecção de vassouras, esteiras, chapéus, etc. Os troncos também são usados como esteios de casas e decoração. A exploração de madeira vem declinando ao longo dos anos, em função da diminuição da área de matas, devido aos constantes desmatamentos. São comuns ainda a extração da lenha para uso doméstico e obtenção de carvão para as olarias, bem como para a confecção de cercas. (IBGE)

A região do Baixo Jaguaribe, na qual estão inseridos os pontos de amostragem deste trabalho, é composta pelos municípios cearenses de Alto Santo, Ibicuitinga, Itaiçaba, Jaguaratama, Jaguaribara, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Morada Nova, Palhano, Quixeré, Russas, São João do Jaguaribe, Tabuleiro do Norte. O clima Semiárido Quente e Subúmido propicia temperatura média anual da região de 28,5 °C, com mínima de 22 °C e máxima de 35 °C. A precipitação média anual é 838,0 mm, registrando-se uma distribuição de chuvas muito irregular durante os anos. A região abrange 11.674 km² de área, correspondendo a aproximadamente 8% da área total do Estado. Tem uma população total de 405.397 habitantes, equivalente a cerca de 5% da população estadual (IBGE, 2005).

A vegetação predominante é Savana Estépica (Caatinga), quase toda ela secundária e substituída em grande parte por extensas plantações de caju. Parte da atividade econômica também está voltada para a pecuária extensiva e para a agricultura tradicional com o cultivo de produtos para a subsistência. Os solos predominantes são Podzólicos Vermelho-Amarelos eutróficos, argila de atividade baixa, textura arenosa/média, derivados de sedimentos terciário-quadernários, Planossolos Solódicos, com argila de atividade alta, textura arenosa/ média e Solos Litódicos eutróficos textura arenosa e média, relacionados ao Complexo Nordeste. Os Podzólicos são eutróficos e abruptos e ocorrem em áreas de relevo plano e suave ondulado. Apresentam boas reservas de nutrientes que favorece seu aproveitamento para a agricultura, mas exigem cuidados no manejo porque são altamente susceptíveis à erosão. (IBGE,2005)

As sub-bacias do Médio e Baixo Jaguaribe são de grande importância econômica e ambiental para o Vale do Jaguaribe e Estado do Ceará, por abrangerem grandes perímetros públicos de irrigação (Jaguaribe-Apodi, Santo Antônio de Russas e Jaguaruana), por estarem entre os maiores pólos estaduais de criação de camarão (em crescimento acelerado), e por derivarem as águas do Rio Jaguaribe para o abastecimento urbano e industrial da região do Jaguaribe e Região Metropolitana de Fortaleza (FIGUEIREDO *et al.*, 2003).

As principais culturas da região, em termos de área irrigada, incluindo aquela irrigada com água do Canal do Trabalhador são: o arroz, seguido pelo feijão, em terceiro o milho, em quarto o capim e em quinto a banana. Foram identificadas 36 culturas exploradas com irrigação na Região do Baixo Jaguaribe, totalizando uma área de 7.559 ha, quando se inclui a área irrigada com água transportada pelo canal do trabalhador (BARBOSA, 2005).

Desde cedo à região do Baixo Jaguaribe assumiu papel importante no Ceará. Isso se deveu ao fato da região se constituir num vale úmido, podendo ser considerada uma área de exceção em meio ao semiárido cearense. Por isso, a área é propícia à instalação de população e também facilita o acesso aos sertões, devido à sua rede hídrica. A economia da região viveu alguns ciclos importantes

O primeiro foi o da pecuária, ao longo do século XVIII. No final desse século, entretanto, a atividade entrou em decadência, devido ao crescimento da mesma no Rio Grande do Sul e aos efeitos da grande seca que houve de 1791 a 1793 (CEARÁ, 2004). O segundo ciclo econômico importante que se deu na região foi o do algodão, durante o século XIX. O algodão produzido aqui teve mercado garantido e persistiu até a década de 70 do século XX, quando sua produção caiu muito, devido à praga do bicudo, à redução da alíquota de importação do produto e às secas prolongadas.

O terceiro ciclo econômico importante no Baixo Jaguaribe foi o da carnaúba, já no século XX. A cera de carnaúba passou a ser valorizada no mercado europeu. Com abundância de carnaubais na planície aluvial do Rio Jaguaribe, os fazendeiros da região passaram a industrializar a cera de carnaúba para exportar. Entretanto, a partir da década de 60 passou-se a substituir a matéria prima natural por produtos sintéticos e a cera de carnaúba se desvalorizou (CEARÁ, 2004). Paralelamente a essas atividades principais, voltadas, sobretudo, ao comércio, era desenvolvida uma agricultura de subsistência destinada ao consumo dos habitantes da região.

A partir da implantação do perímetro irrigado Jaguaribe-Apodi, a Chapada do Apodi, antes destinada à criação extensiva de gado, passa a ser uma área valorizada pela agricultura irrigada. Fora dos perímetros, a atividade também tem crescido em áreas totalmente privadas. Os municípios com maior área de agricultura irrigada são: Limoeiro do Norte, Quixeré, Russas e Jaguaruana (IBGE, 2010). Uma consequência do aumento desta atividade é o aumento de queimadas, pois faz parte do procedimento da preparação do solo para o plantio. Algumas características dos pontos amostrais estão na Tabela 4.

Tabela 4 Atividades desenvolvidas, desenvolvimento populacional e frota veicular terrestre dos pontos amostrais na sub-bacia do baixo Jaguaribe (COGERH,2009; IPECE, 2006 e IBGE, 2010)

Amostras	Município	População	Agropecuária (%)	Agroindústria (%)	Serviço (%)	Frota veicular terrestre	Esgotamento sanitário (%)
PF1 e PF2	Russas	70.794	5,0	46,1	48,9	22.794	47,5
PF3	Jaguaruana	32.428	11,1	40,7	48,4	6.803	0
PEs4	Itaiçaba	7.373	17,6	19,9	62,5	1.611	0
PEs5 e PEs6	Aracati	69.771	5,4	48,4	46,2	12.911	4
PEs7 e PEs8	Fortim	15.029	5,8	63,8	30,4	1.580	0

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Validação da metodologia cromatográfica

A validação da metodologia é necessária devido à importância da medida analítica, garantindo que os resultados obtidos sejam consistentes, que os custos sejam justificados e que as decisões baseadas nesses resultados possam ser tomadas com confiança. A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve passar por uma validação (RIBANI *et al*, 2004).

A validação é a confirmação pelo exame e fornecimento de provas objetivas para que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido sejam satisfeitos. A validação de um método é um processo que estabelece as características de desempenho e limitações do método. Indica quais analitos podem ser determinados, em quais matrizes e na presença de quais interferentes INMETRO (2003).

O processo de validação é baseado na determinação de características de desempenho do método: exatidão, precisão, repetibilidade, reprodutibilidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, robustez e seletividade. Apesar de existirem várias organizações nacionais e internacionais que definem estes conceitos, não existe um consenso de quais parâmetros aplicarem e nem tampouco um procedimento único e normatizado que estabeleça como executar a validação de métodos instrumentais de separação. Grande parte dos trabalhos considera que os parâmetros essenciais para a validação de um método analítico são: faixa de linearidade, repetibilidade, reprodutibilidade, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação (LANÇAS, 2004b).

Para o presente trabalho foi avaliado a fidelidade (em termos de repetibilidade e fidelidade intermediária), faixa linear de trabalho, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ).

5.1.1 Preparo das soluções analíticas

A vidraria foi desengordurada através da imersão em sabão alcalino, lavagem com acetona e aquecida a 250°C por no mínimo 12 horas. As soluções analíticas foram preparadas a partir de padrões autênticos contendo os analitos de interesse. Foram utilizados padrões dos 16 HPAs da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. Os HPAs

utilizados foram: Naftaleno (NAF); Naftaleno deuterado (NAF-D); Acenaftileno (ACY); acenafteno (ACE); Acenafteno deuterado (ACE-D); Fluoreno (FL); Fenantreno (FEN); Fenantreno deuterado (FEN-D); Antraceno (ANT); Fluoranteno (FLT); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (CRI); Criseno deuterado (CRI-D); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benza(a)pireno (BaP); Benza(e)pireno (BeP); Pireno (PIR); Perileno (Per); Perileno deuterado (PER-D); Indeno(1,2,3-cd)pireno (INcdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiP).

As soluções estoque do padrão interno (Azobenzeno), na concentração de 100 µg/L e padrões *surrogates*, utilizado para avaliar a recuperação, na concentração de 5 mg/L de (Naftaleno deuterado (NAF-D); Acenafteno deuterado (ACE-D); Fenantreno deuterado (FEN-D); Criseno deuterado (CRI-D); Perileno deuterado (PER-D)), foram preparados pela diluição dos padrões em uma solução de hexano, DCM e acetato de etila. 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⁻¹.

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Limpeza do material

Toda a vidraria e objetos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho foram imersos em solução 5%v/v de detergente Extran por 24 horas, enxaguados abundantemente em água destilada. Foram então lavados com acetona e levados a estufa por 24 horas. A limpeza do material é importante e garante a exclusão de interferentes ou contaminantes que possam prejudicar a análise.

Os adsorventes como sílica gel e alumina e os reagentes sulfato de sódio anidro, foram aquecidos a 300°C por 12 horas. O cobre em pó foi ativado através da lavagem com ácido clorídrico 0,1M, acetona e acondicionado por imersão em hexano.

5.2.2 Amostragem

A coleta foi realizada em uma única etapa, no mês de julho de 2011. Foram selecionados oito pontos localizados no baixo Jaguaribe, sendo o primeiro (PF1) e o segundo ponto (PF2) em Russas, o terceiro (PF3) em Jaguaruana, o quarto ponto (PEs4) em Itaiçaba, o quinto (PEs5) e o sexto (PEs6) localizados em Aracati, o sétimo (PEs7) e o oitavo (PEs8) localizados em Fortim (Figura 3).

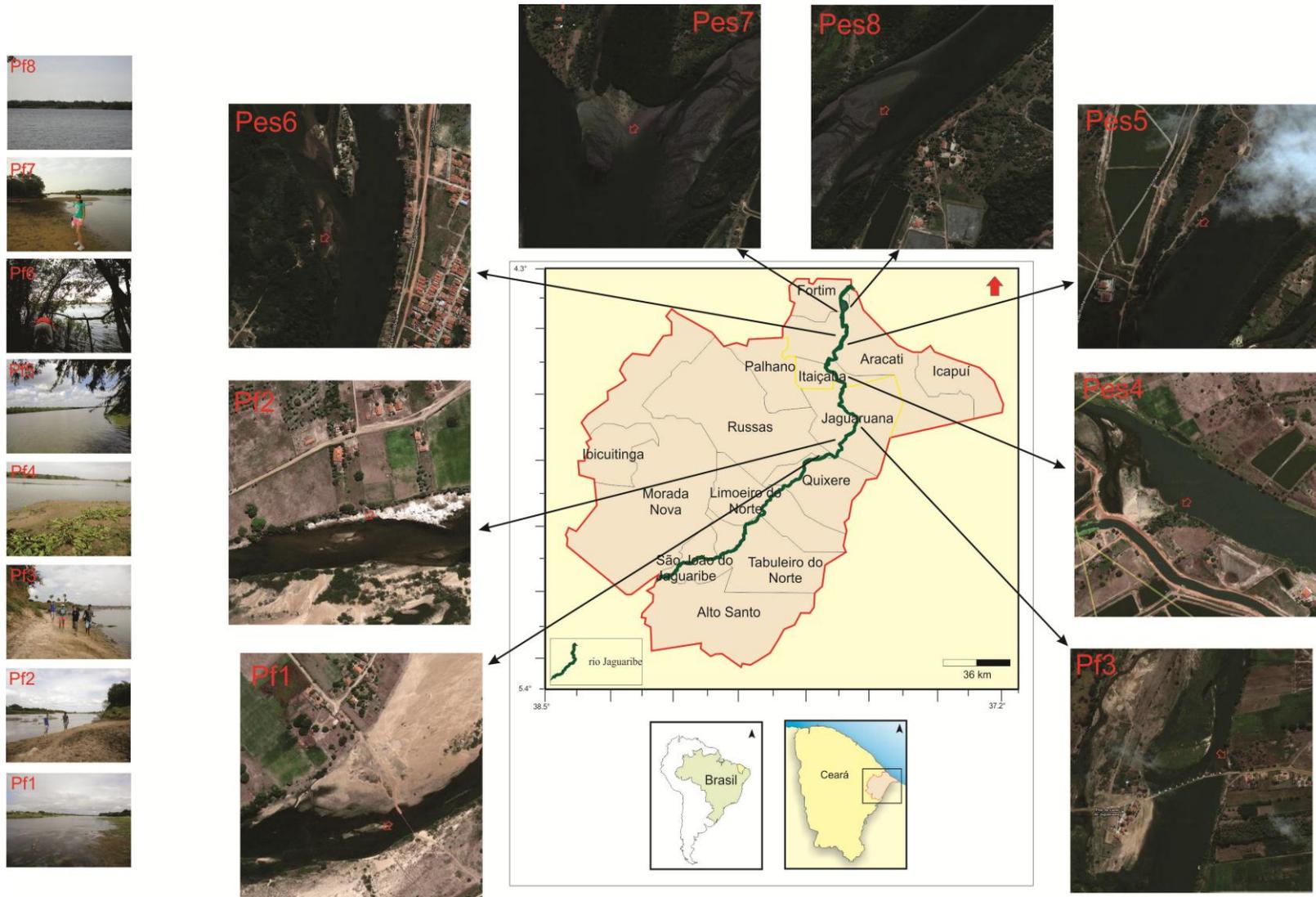


Figura 3 Localização dos pontos coletados

A coleta foi realizada com material de alumínio, inerte ao analito de interesse. O material sedimentar foi conservado a baixas temperaturas até a chegada ao laboratório, onde foram congeladas. Para a etapa de determinação dos HPAs presentes no sedimento, foi utilizado o protocolo validado por Cavalcante *et al* (2008). As amostras foram liofilizadas e separadas do material grosseiro. Uma massa em torno de 30 g foi utilizada para a etapa de extração e *clean-up* seguida de quantificação por CG-MS. Ver Figura 4.

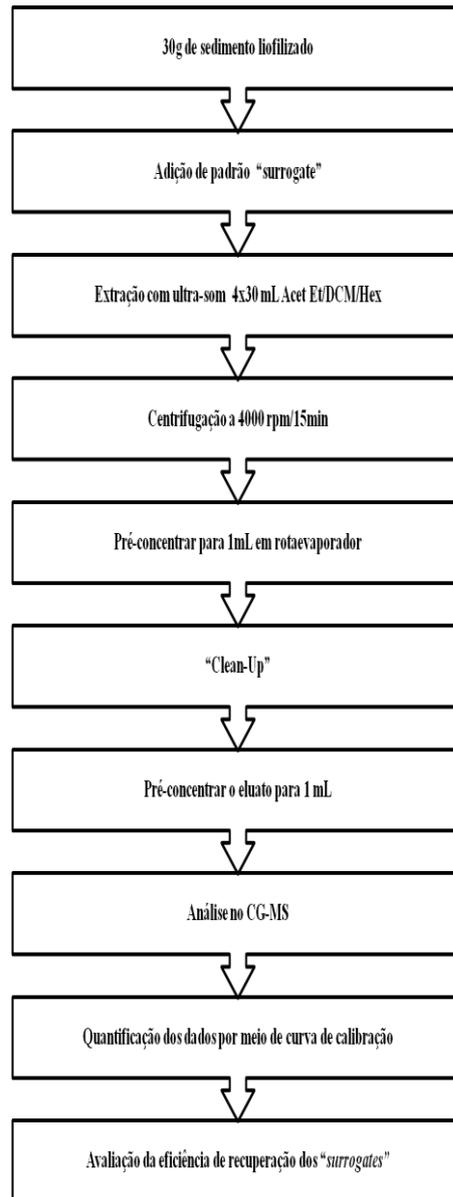


Figura 4 Fluxograma do procedimento global de análise de HPAs em sedimento.

5.2.3 Técnica de extração

Para a extração foi utilizada uma mistura extratora de solventes: hexano/ DCM/ acetato de etila (1:1:1, v/v). Nesta etapa foi utilizado: banho ultrassom de 130W e 50 KHz da Unique; erlenmeyer de 250mL; rota-evaporador e centrífuga. Todo o procedimento de pré-tratamento das amostras, extração, *clean-up* foram executados segundo o protocolo validado por Cavalcante *et al* (2008).

A extração foi realizada após a liofilização e retirada de material grosseiro com a passagem das amostras por uma peneira de 710 μ m. Foi pesado 30 g de cada amostra, adicionado padrão *surrogate* (50 μ L) e 30 mL da solução extratora, deixando no ultra-som por 20 minutos. Repetido este procedimento quatro vezes, os extratos foram recolhidos em um balão de fundo redondo para a redução do seu volume (próximo de 1 mL),utilizando rotaevaporador (CAVALCANTE *et al*, 2008).

5.2.4 Procedimento de *clean-up*

O procedimento de *clean-up* mais utilizado na determinação de HPAs é a cromatografia de adsorção usando coluna, neste trabalho foi utilizada coluna de adsorção 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. Utilizado 90 mL de uma mistura de solventes: hexano, DCM e acetato de etila (1:1:1, v/v) como mistura eluente.

Primeiramente foi adicionada a sílica gel eluída em hexano e após a alumina também eluída em hexano. Em seguida foi colocado o cobre em pó seguido de sulfato de sódio anidro conforme quantidades relatadas anteriormente. Após o preparo da coluna, a mesma foi lavada com 10 mL de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato, obtido na etapa de extração. As eluições (90 mL para cada amostra) provenientes das colunas foram pré-concentradas por rota-evaporador e em seguida por fluxo de nitrogênio (N₂) para um volume de 1 mL. Após a adição de 10 μ L padrão interno (P.I) estando pronto para análise no CG-MS (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

5.2.5 Identificação dos analitos de interesse

Os HPAs analisados (composto de interesse, padrão interno e *surrogates*) foram identificados através do tempo de retenção e espectros de massa obtidos a partir dos padrões autênticos. Os HPAs de interesse foram distribuídos em cinco grupos, de acordo com o tempo de retenção, peso molecular ou número de anéis benzênicos (ver Tabela 5), possibilitando a

utilização de HPAs deuterados para cada grupo correspondente como padrão *surrogate* para o cálculo da recuperação e quantificação destes analitos.

Tabela 5 HPA de interesse com número de anéis, m/z (relação massa/carga), TR (tempo de retenção) e padrão *surrogate* correspondente.

Composto	Nº anéis	TR(min)	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
Acenafteno	3	19,4	153	m/z 164
Fluoreno	3	21,8	166	TR 19,2
Fenantreno	3	26,2	178	Fenantreno-d10
Antraceno	3	26,4	178	m/z 188 TR 26,1
Fluoranteno	4	31,7	202	
Pireno	4	32,7	202	Criseno-d12
Benzo(a)antraceno	4	38,4	228	m/z 240
Criseno	4	38,5	228	TR 38,4
Benzo(b)fluoranteno	5	43,1	252	
Benzo(k)fluoranteno	5	43,2	252	
Benzo(e)pireno	5	44,1	252	
Benzo(a)pireno	5	44,3	252	Perileno-12
Perileno	5	44,7	252	m/z 262
Indeno(123-cd)pireno	6	48,4	276	TR 44,6
Dibenzo(ah)antraceno	5	48,6	278	
Benzo(ghi)perileno	6	49,3	276	

5.2.6 Condições cromatográficas para determinação de HPAs

As amostras foram injetadas no 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 cromatógrafo gasoso (CG-MS), modelo QP2010-Shimadzu, interfaciado com detector de massa acoplado a uma coluna DB-5 J&W Scientific (30m×0,25mm*d.i*×0,25µm de filme).

5.3 Determinação do teor de Carbono Orgânico (CO)

Em laboratório, o teor de Carbono Orgânico (CO) foi determinado em função da matéria orgânica calcinada, através de técnica gravimétrica (perda por ignição). Duas gramas (2g) de amostra foram calcinadas a 450°C em forno mufla por 16 horas (LORING E RANTALA, 1992).

5.4 Determinação de substâncias húmicas (SHs) e substâncias fúlvicas (SFs)

A maior parte da matéria orgânica de solos, águas e sedimentos encontra-se na forma de substâncias húmicas (SHs), uma mistura heterogênea de compostos orgânicos agregados por interações fracas de natureza hidrofóbica e por pontes de hidrogênio (PICCOLO, 2001). Os AFs apresentam quantidade de grupos hidrofílicos suficientes para permanecerem solúveis em qualquer valor de pH e os AHs, mais hidrofóbicos, apresentam agregação e precipitação em meio fortemente ácido (STEVENSON, 1994). A extração e o fracionamento destas substâncias foram baseados no procedimento da Embrapa.

Pesou-se uma amostra contendo aproximadamente 30mg de carbono orgânico total em um tubo de centrífuga de 50 mL com tampa e adicionou-se 20 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, agitou-se permanecendo em repouso por 24 horas. Centrifugou-se a 5.000g por 30 minutos, o sobrenadante foi recolhido em um copo de plástico descartável. Adicionou-se mais 20 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ a cada amostra, agitando manualmente e deixando em repouso por uma hora, sendo o sobrenadante recolhido junto ao anterior após centrifugação.

O pH do extrato alcalino é ajustado para pH 1,0 pela adição de gotas de solução de H₂SO₄ 20%, deixando decantar por 18 horas. Filtra-se o precipitado em filtro de membrana de 0,45 µm sob vácuo, recolhe-se o filtrado aferindo em um balão de 50mL com água destilada

(fração ácidos fúlvicos). Adiciona-se NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sobre o precipitado até a lavagem total do filtro aferindo com água destilada em um balão de 50mL.

Foi transferida uma alíquota de 5mL da solução de ácido húmico de cada amostra para erlenmeyer individualmente, adicionou-se 1mL de dicromato de potássio 0,042 mol.L⁻¹ e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e em quatro tubos contendo 5 mL de água destilada (brancos). Levaram-se os tubos com as amostras e dois dos quatros brancos para chapa aquecedora com a utilização de dedos frios. Adicionou-se 3 gotas do indicador FERROIN e procedeu-se com a titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol.L⁻¹ sob agitação.

O mesmo procedimento foi feito com as soluções de ácidos fúlvicos. Depois foi feito o cálculo levando-se em consideração a fórmula abaixo indicada pela EMBRAPA.

$$X = (V_{\text{baq}} - V_{\text{am}}) N_{\text{sfacorr}} \times 12/4 \times 50/\text{alíquota (mL)} \times 1/\text{peso da amostra(g)} \quad (3)$$

Onde:

X- MG de C na forma de ácido húmico ou fúlvico por grama de solo.

V_{baq}- Volume (mL) de SFA consumido na titulação do branco aquecido.

V_{am}- Volume (mL) de SFA consumido na titulação da amostra.

N_{sfacorr}- Normalidade do SFA corrigida pela equação:

N_{sfacorr} = volume de dicromato x normalidade do dicromato / volume de SFA consumido na titulação do branco sem aquecimento.

5.5 Determinação de Carbono Negro em sedimento (“black carbon - BC”).

O teor de carbono negro nas amostras foi determinado através do método da oxidação térmica adaptada por de Luz *et al.*, 2007. O teor de carbono negro é definido aqui operacionalmente como o teor de carbono reduzido restante na amostra de sedimento após sofrer um pré-tratamento para retirada de carbonatos e do material não-BC através de um tratamento térmico (GUSTAFSSON *et al.*, 1997).

Cerca de 10 mg de sedimento liofilizado foram tratadas com HCL (6M) para remoção de carbonatos e levados até a secura em uma placa aquecedora com temperatura igual a 100°C. Após as amostras esfriarem até temperatura ambiente, foram levadas a mufla a 375°C

($\pm 5^{\circ}\text{C}$) sob fluxo de ar permanente por 24 h, seguindo a rampa de temperatura descrita abaixo:

- Taxa de subida: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 300°C e $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 375 .
- Taxa de descida $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 300°C e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 27°C (temperatura ambiente).

Após a oxidação térmica do material não - BC da matéria orgânica total da amostra de sedimento, o material restante ($\text{BC}_{\text{térmico}}$) pode ser quantificado. Os teores de carbono foram determinados em um analisador elementar EA 1110 CHNS, Carlo Erba Instrument usando aproximadamente 5 mg obtido na etapa anterior.

5.6 Análises Granulométricas

O estudo da medida do tamanho dos fragmentos de minerais, rochas e solos que estão na forma de grãos é chamado de granulometria (SUGUIO, 1973). Através da caracterização de amostras sedimentares é possível fazer correlações de sedimentos de áreas distintas e ação de agentes erosivos, bem como estimar parâmetros do local como permeabilidade e porosidade da região de estudo. É útil também como etapa de preparo de amostra para estudos de contaminantes orgânicos, metais pesados, minerais pesados, textura superficial dos grãos, morfoscopia, argilo-minerais, “*black carbon*” dentre outros.

5.6.1 Secagem inicial e quarteamento

A amostra ao chegar da coleta apresenta, muitas vezes, agentes interferentes na análise que mascaram as características da amostra. Devido a isso, é necessária uma etapa inicial de secagem em estufa a 60°C para retirada de qualquer resquício de umidade presente na amostra, restando assim apenas o peso real do sedimento. Em seguida a amostra é homogeneizada num procedimento denominado “quarteamento”. A amostra é colocada em uma superfície lisa (papel vegetal, cartolina), macerada em pistilo e separada em quatro partes com o auxílio de uma espátula. Em seguida, mistura-se os quadrantes opostos até atingir novamente uma única fração. Passada essas etapas, a amostra irá sofrer um peneiramento úmido e um peneiramento seco para separação das frações granulométricas. Para isso, é necessário a quantidade de 100g de amostra homogeneizada.

5.6.2 Peneiramento Úmido e Pipetagem

O peneiramento úmido tem como objetivo separar o teor de finos, definida como fração silte-argila (diâmetro $< 0,062\text{mm}$) das frações grânulos arenosas do sedimento (diâmetro $> 0,062\text{mm}$). A amostra pesada anteriormente (100g) é lavada sob uma peneira de malha 0,062mm sob água corrente. A fração lamosa que passa através da malha é recolhida em um recipiente que será estocada para determinação do teor de finos das amostras (silte-argila). A caracterização do teor de finos das amostras será realizada através do método da pipetagem.

A fração que fica retida na peneira é recolhida com o auxílio de uma piceta e transferida para um recipiente e levada á estufa para secagem a 60°C . Essa fração arenosa da amostra será caracterizada posteriormente através do método do peneiramento seco.

Através do método da pipetagem é possível obter o percentual das frações do sedimento inferiores a 0,062mm. Inicialmente foi pesado 5 beakers vazios de 50 mL para cada amostra, para o cálculo dos finos. A amostra ao ser lavada em água corrente na malha de 0,062mm foi coletada e estocada para decantação do sedimento fino presente na amostra. Em seguida o excesso de água foi retirado através de um sifão, tendo o cuidado de não perturbar o sedimento depositado no fundo. Em seguida o sedimento foi transferido para uma proveta de 1000 mL. Foi adicionado 0,67g de oxalato de sódio até completar o volume da proveta. Com o auxílio de um bastão a solução foi homogeneizada.

Depois de concluídas essas etapas, os dados passaram por um tratamento estatístico através do programa ANASED 5.0i licenciado para o Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC na qual foram determinados os teores de fração arenosa e fina.

5.7 Controle de qualidade

Todos os dados foram gerados através de um rigoroso processo de qualidade. Foram realizados brancos da coluna e dos solventes demonstrando que o sistema estava livre do analito de interesse. Foram utilizados padrões *surrogates* deuterados para corrigir as perdas dos analitos e a contaminação durante a extração das amostras e da análise instrumental.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Validação da metodologia cromatográfica

6.1.1 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, 2004b). O programa de temperatura deve ser eficiente na separação e resolução dos compostos de interesse, em menor tempo. As condições de temperatura do programa que melhor separou os HPAs em menor tempo estão representadas na Figura 5.

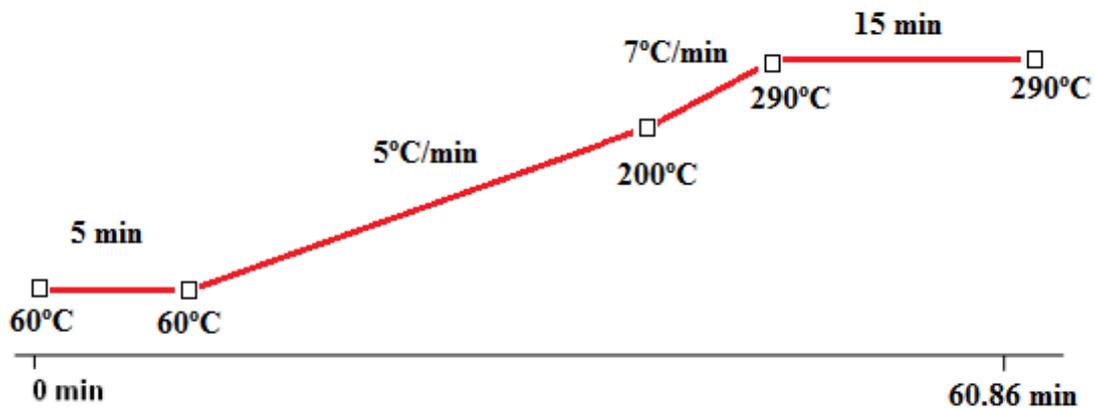


Figura 5 Esquema do programa de temperatura de separação dos HPAs.

6.1.1.1 Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção

Após a escolha do programa de temperatura e da separação dos HPAs, a confirmação dos mesmos foi realizada através de uma biblioteca NIST05, utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massa modelo (QP2010) marca Shimadzu. Os compostos foram identificados pela ordem de eluição e os seus respectivos tempos de retenção pré-estabelecidos (Figura 6).

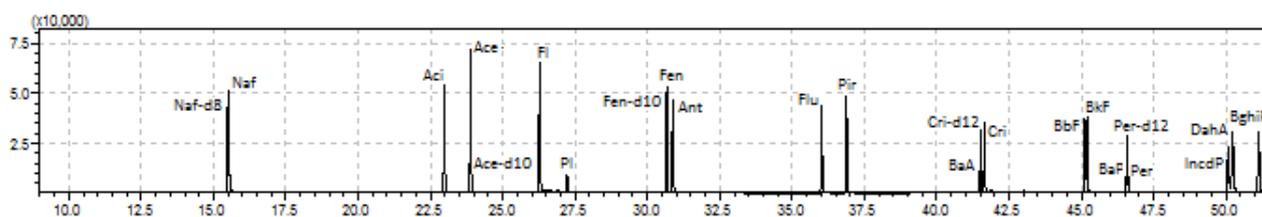


Figura 6 Cromatograma de separação dos HPAs utilizando CG-MS.

6.1.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-MS

6.1.2.1 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, 2004b).

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, ela é 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 (Tabela 6). No caso da repetibilidade da área (em triplicata), a fidelidade foi estimada da mesma forma (baseado na área do pico do azobenzeno, ver Tabela 6).

Para a estimativa da fidelidade do método analítico, o cálculo do 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 6 Dados da estimativa da 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

6.1.2.2 Faixa linear de trabalho

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. Neste trabalho foram construídas curvas de calibração com os pontos: 0 (branco); 0,1; 10; 20; 200 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ cujos respectivos coeficientes de correlação ou coeficiente de Pearson (R) e as curvas analíticas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros utilizados na curva de calibração.

Composto	Curvas analíticas	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[e]pireno	$y = 187,88x + 1536,7$	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
Perileno	$y = 171,16x + 1123,6$	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

Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (SHABIR, 2003; JENK, 1998; GREEN, 1996). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90. Neste trabalho os valores encontrados estão dentro do esperado de acordo com a ANVISA e o INMETRO (Tabela 7).

6.1.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (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, 2004b). O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica, sendo o último utilizado neste trabalho. O limite de detecção pode ser expresso pela equação abaixo:

$$LD = 3,3 \times DP / S \quad (4)$$

Onde:

DP = estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S = coeficiente angular da equação da reta.

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. O LQ é um parâmetro determinado, principalmente, para ensaios quantitativos, produtos de degradação e é expresso como concentração do analito na amostra. O limite de quantificação pode ser expresso a partir da equação:

$$LQ = 10 \times DP / S \quad (5)$$

Onde:

DP = estimativa do desvio padrão da resposta dos brancos.

S = coeficiente angular da equação da reta.

Neste trabalho o LD variou de 6,71 a 76,12 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e o LQ de 22,36 a 253,73 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (ver Tabela 8).

Tabela 8 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Compostos	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
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[e]Pireno	7,77	25,88
Benzo[a]pireno	14,94	49,80
Perileno	20,28	67,60
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

6.1.2.4 Recuperação do padrão *surrogate*

Os estudos de recuperação são componentes essenciais da validação e da utilização de todos os métodos analíticos. A recuperação é a relação da concentração do analito adicionado no início com a concentração obtida no final da extração (IUPAC, 2002).

O cálculo da recuperação de um *surrogate* é feito de maneira indireta, através da adição de um padrão interno cromatográfico (PICG). Considerando que PICG foi adicionado

no final do processo e não sofreu perdas, a relação da quantidade de PICG e *surrogate* possibilita calcular a recuperação do *surrogate* (MARTINS, 2005).

Para Ribani *et al*, 2004, os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreende o intervalo entre 70 a 120%. Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115%. Para este trabalho, os intervalos satisfazem as faixas sugeridas pela literatura (ver Tabela 9).

Tabela 9 Taxas de recuperação média do padrão *surrogate*

Composto	Média (%)	DP
Naftaleno-d8	70,52	34,33
Acenafteno-d10	58,67	20,68
Fenantreno-d10	81,78	39,10
Chriseno-d12	54,88	4,76
Perileno-d12	71,08	15,82

6.2 Distribuições de HPAs em sedimento do rio Jaguaribe

6.2.1 Concentração de HPAs em sedimentos

Os resultados das concentrações de HPAs determinados nos sedimentos superficiais estão apresentados na Figura 7. As concentrações foram expressas através do somatório de todos HPAs analisados. O somatório da concentração de HPAs (Σ HPAs) variou de 0,69 a 3752,02 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ (médios do somatório global: 1590,36 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$). A região fluvial (média: 396,94 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$) apresentou média do somatório de HPAs bastante inferior a encontrada na região estuarina (média: 2306,41 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$), mostrando que essa região sofre um impacto maior dessa classe de contaminação, funcionando como uma área de acumulação.

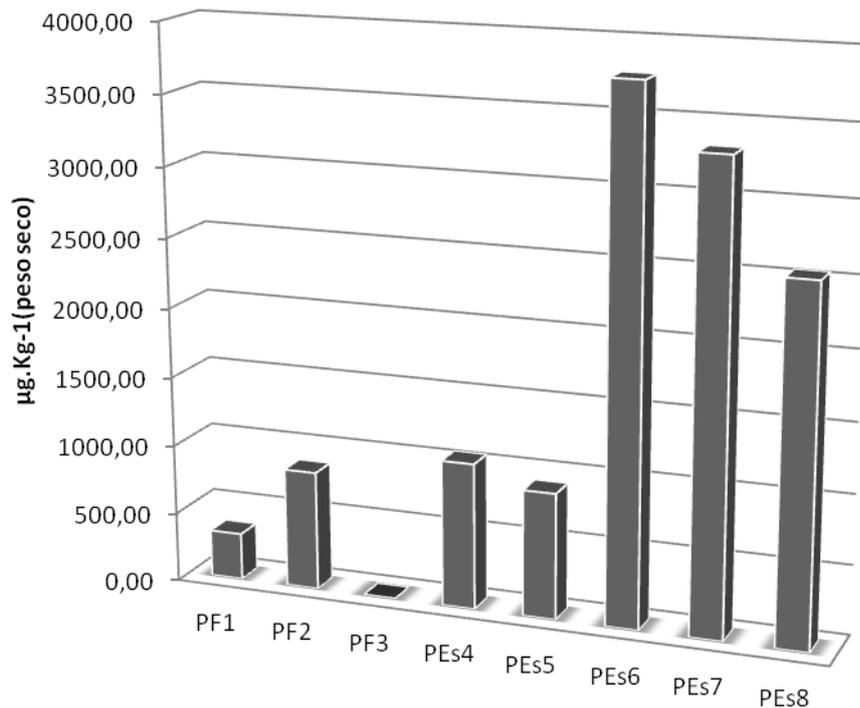


Figura 7 Somatório das concentrações de HPAs em sedimentos do rio Jaguaribe.

Pela primeira vez os níveis de HPAs são investigados na região fluvio-estuarina do rio Jaguaribe. Infelizmente não foram encontrados dados em regiões do semiárido, por conta disso os níveis encontrados foram comparados com níveis de outras regiões. Os níveis encontrados neste estudo são similares aos encontrados em outros estudos, porém muito inferiores aos níveis de regiões industrializadas (Tabela 10).

Não existe um consenso a respeito da classificação de contaminação por HPAs em sedimentos, porém níveis entre 250-1000 ng g⁻¹ são considerado baixo a moderado. Estuários considerados moderadamente impactados apresentam concentrações por volta de 2000 ng g⁻¹ de ΣHPAs (BUDZINSKI *et al.*, 1997) e estuários impactados apresentam concentrações da ordem de 5000 ng g⁻¹ Σ HPAs (BOULOUBASSI E SALIOT, 1993). Locais próximos a atividades portuárias podem chegar a apresentar concentrações máximas de ΣHPAs da ordem de 50000 ng g⁻¹ (HONG *et al.*, 1995; BENLAHCEN *et al.*, 1997). De acordo com estes autores, a região fluvial apresenta-se como pouco a levemente impactada e a região estuarina como moderadamente impactada (Figura 8). Em termos de comparação os níveis de HPAs nos sedimentos na região fluvial do rio Jaguaribe, são similares aos encontrados em regiões consideradas pouco impactadas (p.ex.: Canal de São Sebastião (SP-Brasil); Rio Curuçá (PA-

Brasil); Canal de Santa Cruz (PE-Brasil); Rio Paraíba do Sul (RJ-Brasil); Lago Laja (Chile) e Baía de Chesapeake (EUA)) (Tabela 10). Diferentemente, a média dos níveis do somatório de HPAs ($2306,41 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), na região estuarina, mostram que essa região pode ser classificada entre levemente a moderadamente impactada, uma vez que os seus níveis ficam próximos de outras regiões com essa classificação (p.ex.: Rio Cocó (CE-Brasil); Rio Pearl (China); Florida (EUA) (Tabela 10).

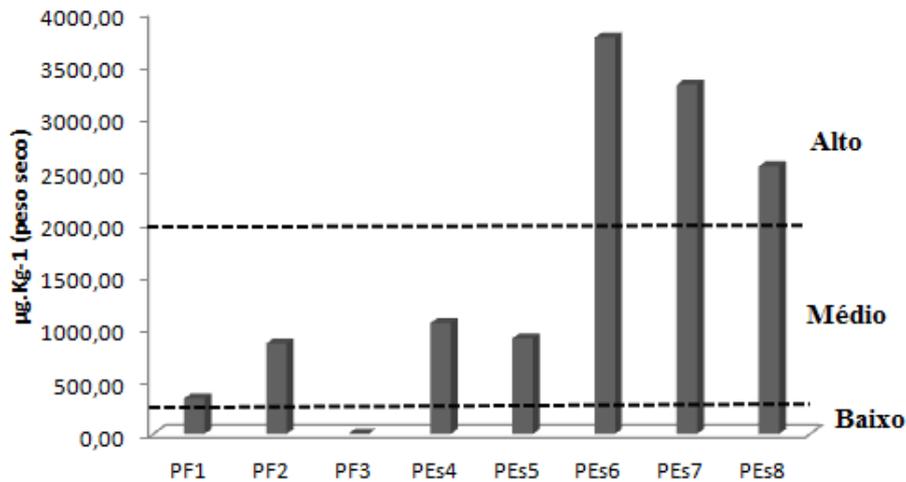


Figura 8 Classificação da poluição por HPAs

Rodrigues (2006) afirma que, no município de Aracati ocorre turismo desordenado, que apesar de gerar emprego e renda à cidade, traz sérias consequências ambientais, além de possuir grande frota veicular e alta taxa populacional (apresentados na Tabela 4) quando comparado aos outros pontos. É comum ainda a extração da lenha para uso doméstico e obtenção de carvão para as olarias, bem como para a confecção de cercas. Segundo Araújo *et. al.* (2004), os núcleos urbanos na região do baixo Jaguaribe têm sérios problemas de infraestrutura de saneamento básico. O que pode justificar as concentrações encontradas de HPAs nos pontos analisados.

Tabela 10 Concentração de HPAs ($\mu\text{g. Kg}^{-1}$ peso seco) em sedimentos superficiais de diversas regiões

Local	Faixa de concentração ΣHPAs ($\mu\text{g. Kg}^{-1}$)	Referência
Canal de São Sebastião, São Paulo - Brasil.	7,0- 292,00	(SILVA, 2005)
Estuário do Rio Curuçá, Pará - Brasil.	5,7- 105,00	(PORTZ <i>et al.</i> , 2007)
Complexo Estuarino do canal de Santa Cruz, Pernambuco - Brasil.	35,00- 170,50	(PORTZ <i>et al.</i> , 2007)
Baía de todos os Santos, Salvador - Brasil.	8,0- 4163,00	(VENTURINI e TOMMASI, 2004)
Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande - Brasil.	37,7- 11779,90	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005)
Baía Chesapeake - EUA.	0,6- 180,00	(FANG <i>et al.</i> , 2003)
Daya Bay Hong Kong - China.	115,00-1134,00	(ZHOU & MASKAOUI, 2003)
Mangue de Mai Po - China.	685,00-4680,00	(ZHENG <i>et al.</i> , 2002)
Estuário do Rio Pearl - China.	323,00- 21324,00	(BIXIAN <i>et al.</i> , 2001)
Baía de Guanabara, Rio de Janeiro - Brasil.	83,00-2427,27	(FARIAS <i>et al.</i> , 2008)
Rio Cocó, Fortaleza - Brasil.	720,73-2234,76	(CAVALCANTE, 2007)
Rio Ceará, Fortaleza - Brasil.	96,40-1859,21	(CAVALCANTE, 2007)
Porto de Portland - EUA.	860,00-20644,00	(STOUT <i>et al.</i> , 2004)
Mar Cáspio - Europa.	1,0-1600,00	(TOLOSA <i>et al.</i> , 2004)
Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro - Brasil.	4,00- 666,00	(MASSONE, 2004)
Baía de Guanabara, Rio de Janeiro - Brasil.	182,00-35082,00	(NUDI, 2005)
Lago Michigan - EUA.	1300,00-3500,00	(SIMCIK <i>et al.</i> , 1996)
Parque Adirondack - EUA.	2.900,00-11.000,00	(TAN E HEIT, 1981)
Florida - EUA.	300,00-1800,00	(FURLONG <i>et al.</i> , 1987)
Lago Laja - Chile.	46,00-359,00	(QUIROZ <i>et al.</i> , 2005)
Rio Jaguaribe, Brasil (região fluvial).	0,69-856,24	(Presente estudo)
Rio Jaguaribe, Brasil (região estuarina).	897,62-3752,02	(Presente estudo)

6.2.2 Identificação de fontes

6.2.2.1 Distinção entre aportes naturais de aportes antrópicos

Diferentes estudos vêm utilizando razões de HPAs para distinguir possíveis fontes de origem desses contaminantes (BUDZINSKI *et al.*, 1997; PAGE *et al.*, 1999; READMAN *et al.*, 2002). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto.

Neste estudo foram utilizadas as seguintes razões diagnósticas:

- a) FEN/ANT: razão entre fenantreno e antraceno;
- b) FLT/PIR: razão entre fluoranteno e pireno;
- c) ANT/ Σ (178): razão entre o antraceno e a soma dos homólogos com peso molecular 178 (antraceno e fenantreno);
- d) FLT/ Σ (202): razão entre o fluoranteno e a soma dos homólogos com peso molecular 202 (fluoranteno e pireno);
- e) %PER/ Σ (HPA 5 anéis): razão percentual entre o perileno e a soma de todos os HPA de 5 anéis analisados (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno e dibenzo(a,h)antraceno).

Uma forma de distinguir os aportes naturais dos antrópicos em sedimentos estuarinos e marinhos é a utilização da razão molecular do perileno com outros HPAs. Baumard *et al.* (1998) sugere que concentrações de perileno acima de 10% do total dos homólogos de 5 anéis (%Per/ Σ HPAs 5 anéis) podem indicar uma introdução de fontes diagenéticas (naturais) e no caso de razão menor que 10%, provável processo de origem antrópica.

A razão %Per/ Σ HPAs 5 anéis (Figura 9) mostrou que na maior parte das amostras analisadas há o predomínio de aporte antrópico (PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8), apenas três dos oito locais estudados (PF1, PF2 e PF3) foram verificadas aporte natural.

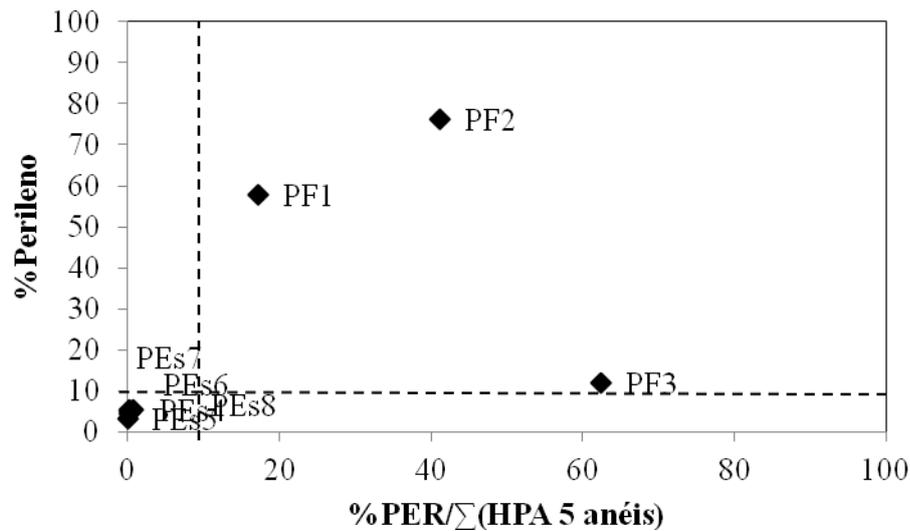


Figura 9 Estimativa de fonte para o rio Jaguaribe.

Nos pontos PF1, PF2 e PF3 (localizados na área fluvial) não foram encontrados aporte antrópico, por se encontrar em uma área mais rural, contendo pouco tráfego de veículos e pouca utilização de embarcações. Segundo Rodrigues (2006) Russas é o principal produtor de carvão entre os municípios da mesorregião de Jaguaribe. Esta atividade tem causado a devastação da vegetação, sem considerar a capacidade de renovação. O que pode justificar o fato do local PF2, localizado em Russas ter um maior aporte do Σ HPAs advindos da queima de biomassa.

Já os pontos PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8 (localizados na área estuarina), possuem uma maior utilização de embarcações com recreação marinha (incluindo barcos, lanchas, jet skis, entre outros) e de maior movimento automotivo, possuindo aporte antrópico. Rodrigues (2006) afirma também que, no município de Aracati ocorre turismo desordenado, apesar de gerar emprego e renda à cidade, traz sérias consequências ambientais, o que pode explicar a grande influência antrópica nos pontos PEs5 e PEs6, coletas estas feitas em Aracati.

Emissões de fontes móveis (motores de automóveis e barcos) são um dos aportes principais de produtos de queima para regiões costeiras urbanizadas (GOLDBERG *et al.*, 1981; BENNER *et al.*, 1989; MIGUEL *et al.*, 1998; YUNKER *et al.*, 2002; BUCKLEY *et al.*, 2004), liberando uma mistura de HPAs para diversos compartimentos: (i) HPAs inicialmente presentes no combustível (pré-combustão), (ii) HPAs formados durante a combustão, (iii) HPAs acumulados nos óleos lubrificantes, e (iv) HPAs acumulados no sistema de exaustão (LIMA *et al.*, 2003).

Segundo Lemos (2001) Fortim apresentou a maior propensão à degradação segundo os aspectos sociais. Observa-se que os indicadores que mais contribuem para a composição do índice no município são a taxa de urbanização e a taxa de esgotamento sanitário, ambos com 22,96%. Segundo IPECE (2006), a taxa de urbanização do município foi de 88,10% em 2004. Dada a carência de infraestrutura adequada, o que pode ser reforçado pela contribuição do indicador taxa de esgotamento sanitário, o meio ambiente torna-se ainda mais vulnerável à ação antrópica, o que justifica o enquadramento dos pontos PEs7 e PEs8 na estimativa de possuírem aportes antrópicos por estarem localizados em Fortim.

6.2.2.2 Fontes petrogênicas *versus* pirolítica

O número de anéis dos HPAs pode ser utilizado como indicativo de fontes. A predominância de HPAs 2 e 3 anéis, de baixa massa molar (BMM) são provenientes de fontes petrogênicas (WANG, 1999). Entretanto, também podem estar associados a processos de combustão incompleta de hidrocarbonetos fósseis (YUNKER E MACDONALD, 2004). HPAs de 4 a 6 anéis são associados principalmente, a queima de combustíveis fósseis, a processos de combustão e a altas temperaturas (YAMADA, 2006; YUNKER E MACDONALD, 2002). Desta forma, uma avaliação das possíveis fontes de emissão de HPAs foi realizada através do somatório das concentrações de HPAs de baixa massa molar (BMM) dividida pelo somatório das concentrações de HPAs de alta massa molar (AMM) nos pontos coletados onde o quociente maior que 1 significa predominância de HPAs de baixa massa molar (LOCATELLI, 2006; YUNKER E MACDONALD, 2002).

Como podemos observar na Figura 10, a razão dos HPAs nas amostras PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8 estão acima de uma unidade sugerindo que nestes pontos de amostragem ocorre a emissão de HPAs por fonte petrogênica, diferentemente dos pontos PF1, PF2 e PF3. A predominância dos HPAs mais pesados também pode ser explicada através do comportamento diferenciado dos HPAs no ambiente, de acordo com seus pesos moleculares. Os HPAs de peso molecular mais alto apresentam menores solubilidades, favorecendo a associação com as partículas e a sedimentação (PÉREZ *et al.*, 2001).

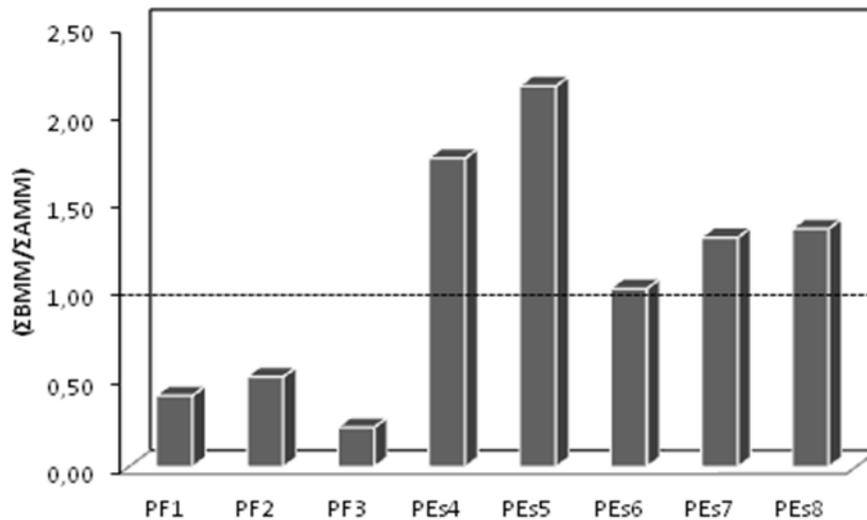


Figura 10 Razões das concentrações dos HPAs de baixa e alta massa molares.

Outras razões moleculares podem ser utilizadas para ajudar a distinguir entre fontes petrogênicas e fontes pirolíticas (READMAN *et al.*, 2002). Processos envolvendo alta temperatura tal como combustão da matéria orgânica, processo pirolítico, gera HPAs com razão FEN/ANT < 10. Enquanto a lenta maturação da matéria orgânica durante a catagênese, processo petrogênico, leva à razão FEN/ANT > 10 (BENLAHCEN *et al.*, 1997 ; BAUMARD *et al.*, 1998). Da mesma forma a razão FLR/PYR > 1 é uma contribuição pirolítica e FLR/PYR < 1 origem petrogênica (BENLAHCEN *et al.*, 1997; BAUMARD *et al.*, 1998). E para a razão $\text{ANT}/\Sigma(178) \times \text{FLT}/\Sigma(202)$ quando $\text{ANT}/\Sigma(178) > 0,1$ e $\text{FLT}/\Sigma(202) > 0,4$ geram contribuições pirolíticas, e quando $\text{ANT}/\Sigma(178) < 0,1$ e $\text{FLT}/\Sigma(202) < 0,4$ geram contribuições petrogênicas (READMAN *et al.*, 2002).

Conforme traçado na Figura 11 apenas três amostras (PF1, PF2 e PF3) apresentam como fonte primária proveniente de processos pirolíticos (FEN/ANT < 10), e o restante das amostras (PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8) apresentaram fonte primária proveniente de processos petrogênicos (FEN/ANT > 10). Levando-se em consideração as razões cruzadas, as amostras PEs4 e PEs5 são confirmadas como proveniente de fontes petrogênicas (FEN/ANT > 10 e FLR/PYR < 1). Entretanto um número considerável de amostras exibe fontes mistas (PF1, PF2, PF3, PEs6, PEs7 e PEs8). As amostras PF1, PF2 e PF3 (FEN/ANT < 10 e FLR/PYR < 1) e as amostras PEs6, PEs7 e PEs8 (FEN/ANT > 10 e FLR/PYR > 1).

Ao observarmos a Figura 12, as amostras PF1, PF2 e PF3 também apresentam fonte primária proveniente de processos pirolíticos ($\text{ANT}/\Sigma(178) > 0,1$) e as outras amostras, da

mesma forma que na Figura 11, apresentam fonte primária proveniente de processos petrogênicos ($ANT/\Sigma(178) < 0,1$). As amostras PEs4 e PEs5 também são confirmadas como sendo de fontes petrogênicas ($ANT/\Sigma(178) < 0,1$ e $FLT/\Sigma(202) < 0,4$). Entretanto, pelo diagrama cruzado com base nos dois fatores, cinco locais encontram-se na zona mista (PF1, PF2, PEs6, PEs7 e PEs8). As amostras PF1 e PF2 ($ANT/\Sigma(178) > 0,1$ e $FLT/\Sigma(202) < 0,4$) e as amostras PEs6, PEs7 e PEs8 ($ANT/\Sigma(178) < 0,1$ e $FLT/\Sigma(202) > 0,4$). Apenas o resultado do local PF3 deu diferente nas duas plotagem, pois na Figura 11 ela apresenta fonte primária pirolítica e se encontra em relação aos dois parâmetros na zona mista e na plotagem da figura 10 ela também apresenta fonte primária pirolítica e é confirmada nos dois parâmetros como sendo proveniente de fonte pirolítica ($ANT/\Sigma(178) > 0,1$ e $FLT/\Sigma(202) > 0,4$).

As razões diagnósticas precisas dependem primariamente das origens únicas das fontes, ressaltando-se que enquanto razões podem assessorar na distinção entre fontes petrogênicas e de combustão, a diversidade de combustíveis e as condições específicas de queima dificultam a identificação dos tipos de aportes de combustão – biomassa versus combustíveis fósseis (LIMA, 2004). Atividades agrícolas como a queima da cana, são caracterizadas como fontes importantes de HPAs de combustão, em sistemas aquáticos através do transporte atmosférico (AZEVEDO *et al.*, 2002; GOMES E AZEVEDO, 2003). Fumaça e partículas de fuligem podem deslocar-se por longas distâncias através da atmosfera (CRUTZEN E ANDREAE, 1990). Já o carvão e as cinzas normalmente permanecem onde foram formados devido ao grande tamanho das suas partículas; contudo, podem ser transportados posteriormente por processos erosivos.

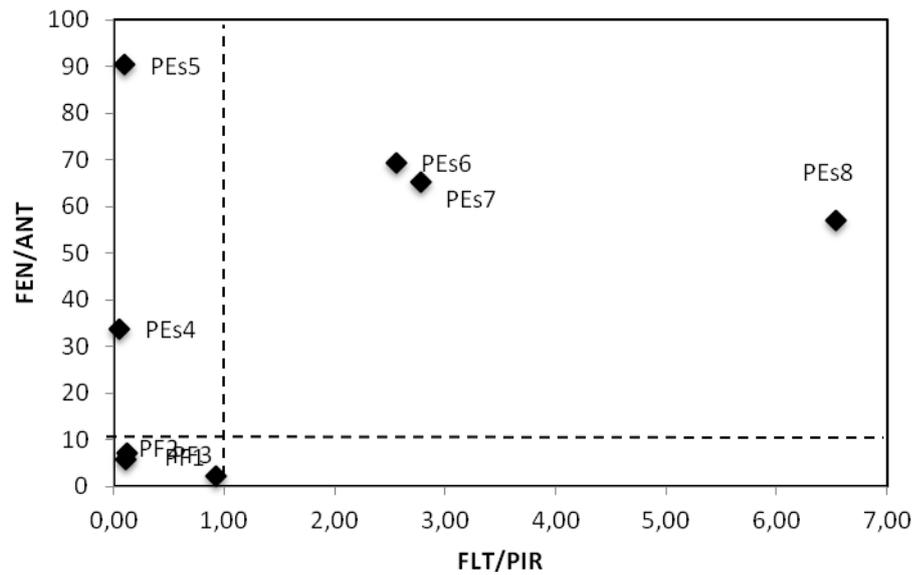


Figura 11 Diagrama cruzado da razão diagnóstica FEN/ANT x FLT/PIR.

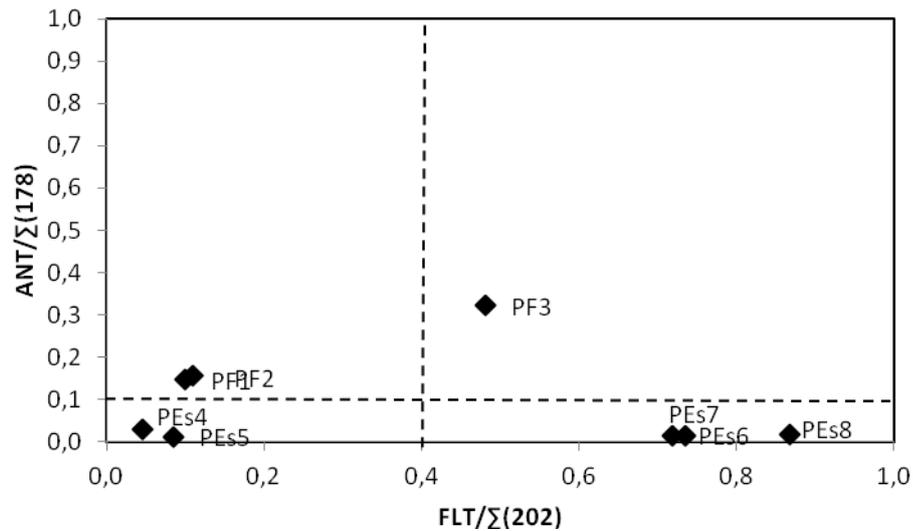


Figura 12 Diagrama cruzado da razão diagnóstica ANT/Σ(178) x FLT/Σ(202).

A barreira artificial, que fica na cidade de Itaiçaba, juntamente com os pequenos barramentos existentes, impedem as misturas das águas marinhas e fluviais durante as épocas dos baixos deflúvios, sendo responsável por mudanças na hidrodinâmica do estuário, podendo contribuir para a diminuição da dispersão de poluentes no ambiente aquático. Os três primeiros pontos (PF1, PF2 e PF3) considerados fluviais, pois ficam à montante da barragem, possuem influências de aporte natural e predominância de fontes pirolíticas. Já os pontos que

ficam a jusante da barragem (PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8), com influências estuarinas, possuem aporte antrópico e predominância de fontes petrogênicas.

Os pontos localizados na área fluvial possuem menores concentrações, devido ter menor frota veicular e as cidades estarem mais distantes do rio. Desta forma, provavelmente, a concentração encontrada, seja proveniente da ocorrência de queimadas nestas localidades. A zona estuarina possui mais cidades, sendo estas maiores e mais próximas das margens do rio, havendo diversas atividades que justificam os HPAs petrogênicos (frota de embarcação, oficinas de reparo, abastecimentos, entre outros). Além disso, possuem uma grande influência do *runoff*, que carrega tudo para os rios e posteriormente para regiões estuarinas e marinhas adjacentes.

Cavalcante *et al.* (2009) utilizaram as razões moleculares para diferenciar os tipos de aportes dos estuários do rio Cocó e do rio Ceará em Fortaleza (área urbana), encontraram fontes antropogênicas de petróleo, combustão de madeira e de carvão vegetal (processos pirolíticos), as mesmas fontes prováveis do presente estudo, sendo justificadas devido a cidade de Fortaleza possuir uma frota veicular considerável e a utilização de vários setores de carvão e madeira como fonte de energia. Assim como neste estudo, Budzinski *et al.*, (1997) utilizou razões moleculares em estudos no delta do Amazonas, mostrando resultados característicos de produtos derivados de pirólise, como foi encontrado neste estudo nos três locais fluviais.

6.3 Avaliação da forma de transporte e deposição de HPAs no rio Jaguaribe

A granulometria do sedimento é um fator que influi na distribuição de contaminantes nesta matriz, isto porque partículas pequenas apresentam grande área efetiva, sendo capazes de adsorver os compostos ali presentes. (MUNIZ *et al.*, 2004; GUINAN *et al.*, 2001; ZANARDI *et al.*, 1999). É um fator muito importante para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos. Quando a granulometria excede 80% de areia, não propicia ligações com hidrocarbonetos, mesmo em áreas de entrada contínua de contaminantes (ZANARDI, 1996).

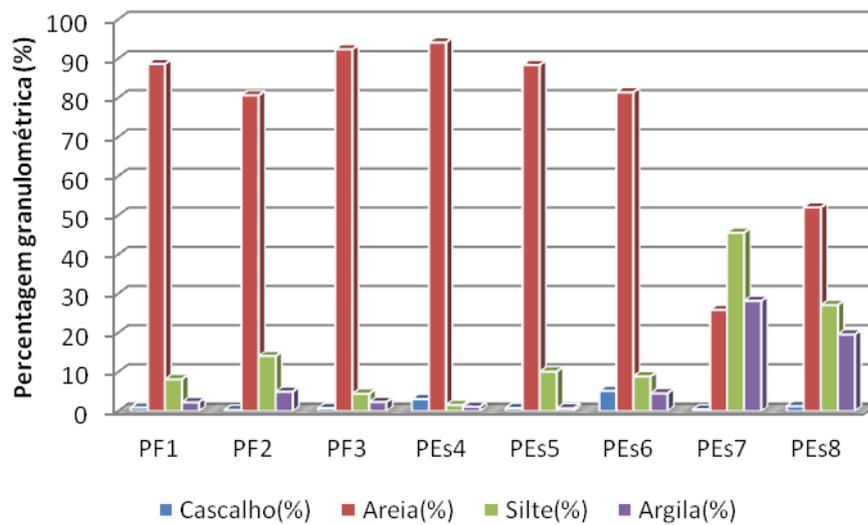


Figura 13 Percentual granulométrico dos sedimentos do rio Jaguaribe.

De acordo com a análise granulométrica realizada nos oito locais de coleta (Figura 13), o local PEs7 apresentou um maior nível de silte e de argila, quando comparado com os outros locais de amostragem. Os locais PF3 e PEs4 foram os que apresentaram maior predominância de frações arenosas em sua composição dentre os diferentes locais amostrados. De modo geral, dos oito locais analisados a maior parte teve a predominância de fração arenosa. Apesar de existir muitos estudos que relatam a correlação de HPAs com o sedimento fino (MUNIZ *et al.*, 2004; GUINAN *et al.*, 2001; ZANARDI *et al.*, 1999), neste estudo esta correlação não foi encontrada.

Corroborando com os dados deste estudo, Lima (2009) também não encontrou correlação entre o teor de material fino e as concentrações de HPAs nos sedimentos do Canal de Santana, mostrando que a distribuição dos HPAs não é função da composição granulométrica, podendo ser justificado pela elevada hidrodinâmica local.

A relação de acumulação dos sedimentos segundo Mater *et al.* (2004), os que possuem material mais fino em sua composição (silte e argila) apresentam maior superfície de contato, permitindo um maior acúmulo de matéria orgânica, o qual pode ter relação, dependendo da concentração, com fontes antrópicas. Já sedimentos com predominância de material arenoso, em sua composição tendem a apresentar uma redução no potencial de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes.

A alta hidrofobicidade dos HPAs é conjugada com alta afinidade pela matéria orgânica e também com alta lipofilicidade, ou seja, a tendência destes compostos é de adsorverem na

matéria orgânica ou serem absorvidos nos organismos (ONUSKA, 1989, KOWALEWSKA, 1999). Assim quando encontramos valores baixos de carbono orgânico e altas concentrações de HPAs a biodisponibilidade é elevada (DITORO, 1991).

Os HPAs tem afinidade com o carbono orgânico por efeito de co-geração – p.ex.: cinzas de combustão, poeira de rodovias – por hidrofobicidade, por afinidade eletroquímica, já o carbono orgânico normalmente apresenta correlação com a granulometria, uma vez que a matéria orgânica presente tende a se concentrar na fração fina.

A matéria orgânica de solos e sedimentos ou ambientes aquáticos tem uma estrutura química complexa que contém substâncias apolares, permitindo interações hidrofóbicas com substâncias tóxicas, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (SCHWARZENBACH *et.al.*, 1993). Muitos estudos têm revelado uma forte afinidade do contaminante hidrofóbico com a matéria orgânica do solo ou sedimento (p.ex.: KARICKHOFF, 1981; LÜTHY *et al.*, 1997; CHIOU *et al.*, 2000). Acredita-se que as propriedades do sedimento como a matéria orgânica (ou carbono orgânico) poderia influenciar a distribuição e concentrações de HPAs e outros compostos orgânicos hidrofóbicos (KIM *et al.*, 1999).

Além das propriedades físico-químicas tanto das SHs como dos solutos orgânicos, tanto a aromaticidade como a massa molar das SHs são importantes para controlar a especiação de compostos orgânicos em águas naturais e também para o transporte e difusão de HPAs, em meios aquosos e terrestres. Em geral, uma maior massa molar corresponde a um maior número de grupos aromáticos, sendo que o aumento do número de ligações conjugadas aumenta a polidispersidade do substrato húmico e assim, sua habilidade em capturar compostos orgânicos (CHIN *et al.*, 1997).

Neste trabalho (Figura 14) as amostras que possuem maior quantidade de substâncias húmicas encontram-se no estuário. A amostra PEs7 é a que possui maior quantidade tanto de ácidos húmicos quanto de ácidos fúlvicos.

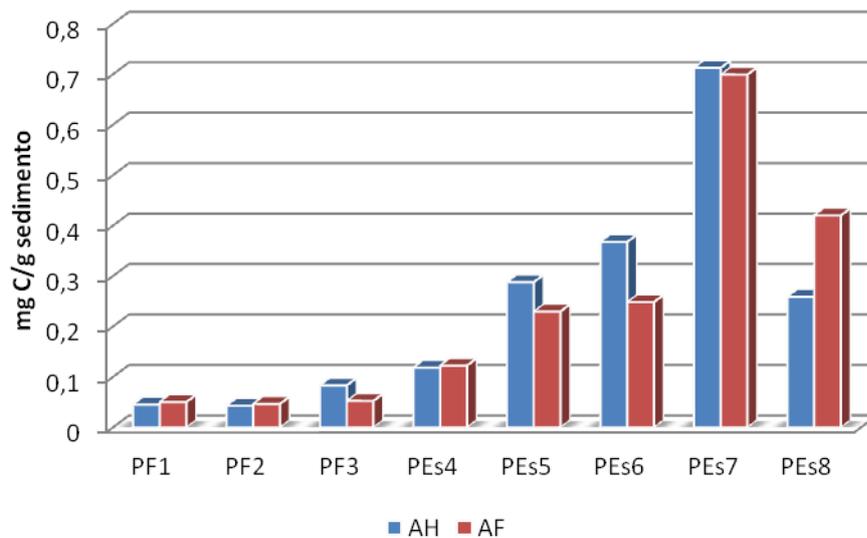


Figura 14 Distribuição de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos nas amostras de sedimento do rio Jaguaribe.

Os compostos orgânicos apolares, tal como os HPAs, associam-se e têm um comportamento semelhante à matéria orgânica sedimentar, pois são componentes de natureza química similar. Estudos recentes vêm pesquisando a alta correlação dos HPAs com o Carbono Preto (*Black Carbon*), devida a co-geração destes compostos orgânicos por pirólise.

Neste estudo as concentrações de BC variaram de 0,02% a 0,98%, outros estudos anteriores a este encontraram valores semelhantes em sedimentos superficiais. Correlações altamente significativas ($r^2 = 0,79$; $p < 0,0001$) entre BCTérmico e HPAs individuais foram encontradas por Oen et al. (2006) em sedimentos de 4 regiões de um estuário da Noruega. Gustafsson *et al.* (1997) ao encontrarem dados de pireno correlacionados significativamente ao BC ($r^2 = 0,78$) em sedimentos lacustres, concluíram uma alta influência das associações HPA-BC. Os autores sugerem que a fração BC deve ser inserida em critérios de qualidade de sedimento desenvolvidos por instituições internacionais como EPA. A tendência de correlação significativa entre HPAs e BCTérmico para os dados analisados indica a importante função sorvente desta fração carbonácea para contaminantes hidrofóbicos nestes locais. Diferentemente, Bucheli *et al.* (2004) não encontraram correlações significativas entre o material BCTérmico e os HPAs pesados em 23 solos, notificando a heterogeneidade do material BC presente e a falta de padronização metodológica para isolamento dos diferentes tipos de BC.

A análise de agrupamento foi realizada utilizando o Software STATISTIC 5, e designa um conjunto de técnicas multivariadas cuja finalidade é agregar objetos com base nas características que eles possuem. E tem o objetivo de definir grupos de observações com máxima homogeneidade interna (dentro dos grupos), enquanto também tem máxima heterogeneidade externa (entre os grupos) (HAIR JR *et al*, 2005). Desta forma, neste estudo, a análise hierárquica foi utilizada para verificar dentre os parâmetros (BC, AHs, AFs, CO, silte e argila), qual teve a maior relação com os HPAs estudados. Essa relação pode ser utilizada como um indicativo do parâmetro que governar o transporte e a deposição dos HPAs, entre a região fluvial e estuarina do rio Jaguaribe.

O dendograma (Figura 15), obtido por meio da análise multivariada de todos os dados nas amostras fluviais, indicou que o conjunto de dados pode ser dividido em dois grupos mais distantes, um que isola o fator silte, mostrando não ter correlação com nenhum outro parâmetro, já o outro grupo havendo várias correlações dentro do mesmo subgrupo. Dentro deste subgrupo, o dendograma revelou que o fator argila separou-se dos demais parâmetros, mostrando uma maior semelhança e correlação entre alguns HPAs (NAF, BkF, BeP, BaP, BaA, BbF, ACI e DahA), a maioria possuindo alta massa molecular (com exceção do NAF e ACI) e os parâmetros (BC, CO, AHs e AFs). Indicando que o transporte e/ou deposição destes HPAs, provavelmente, esteja sendo governado por estes parâmetros. O que pode ser justificado pela forte tendência dos HPAs formarem complexos com a matéria orgânica, tendo uma relação direta da formação dos complexos da matéria orgânica dissolvida com o aumento do peso molecular e com a hidrofobicidade (NEFF, 1985).

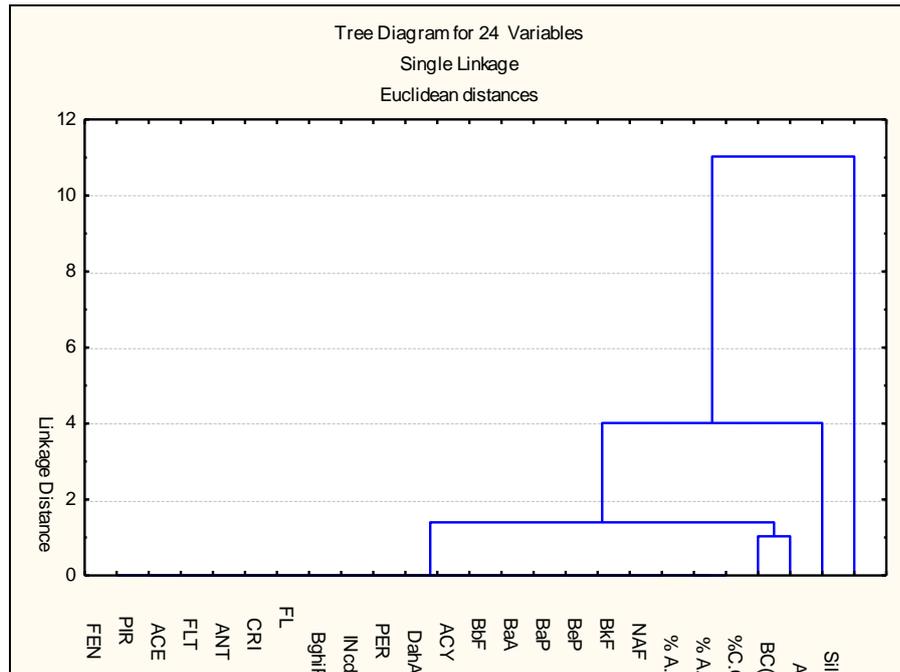


Figura 15 Agrupamento pela variância mínima e distância euclidiana usando-se a análise multivariada para o conjunto de dados das amostras fluviais estudadas no rio Jaguaribe.

No dendograma (ver Figura 16), obtido por meio da análise multivariada de todos os dados nas amostras estuarinas, encontramos um conjunto de dados que pode ser dividido em dois grupos mais distantes, um grupo contendo os parâmetros silte e argila, demonstrando uma forte semelhança entre eles, porém nenhuma correlação com os outros dados. No outro grupo encontramos os mesmos parâmetros governantes da Figura 15 (BC, CO, AHs e AFs), sendo que indica uma fraca semelhança do CO em relação aos outros parâmetros. Encontramos uma forte correlação destes parâmetros com mesmos HPAs das amostras fluviais (NAF, BkF, BeP, BaP, BaA, BbF, ACI e DahA), sendo acrescentados alguns HPAs, a maioria destes possuindo baixa massa molecular (FL, ACE, PER, PIR e FEN), que nos pontos fluviais não tiveram correlação com nenhum parâmetro analisado. Nos pontos estuarinos, a influência do mar é caracterizada pelos aumentos de pH, força iônica e condutividade elétrica do meio, os quais podem favorecer a dispersão entre as subunidades orgânicas, resultando na mais baixa estabilidade da matéria orgânica, podendo justificar as mudanças da análise fluvial comparadas com a estuarina.

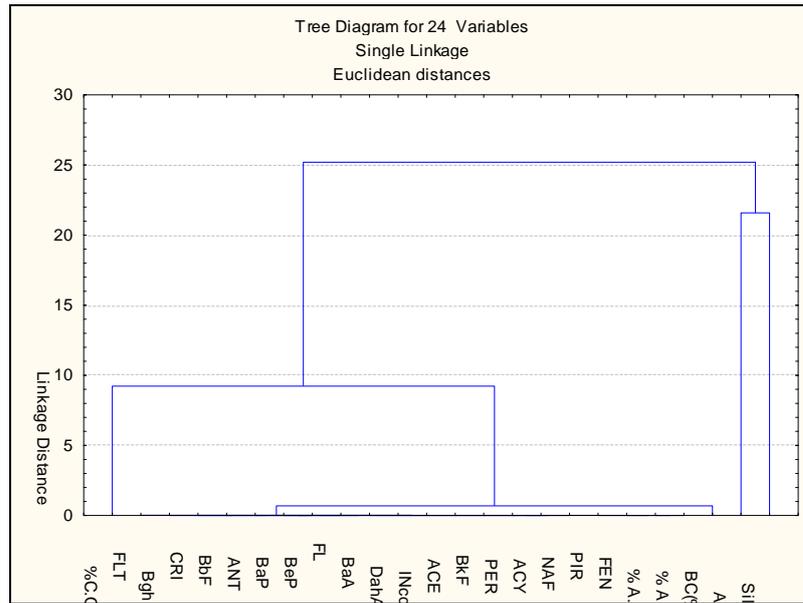


Figura 16 Agrupamento pela variância mínima e distância euclidiana usando-se a análise multivariada para o conjunto de dados das amostras estuarinas estudadas no rio Jaguaribe.

Fontana *et al.*, 2007, em um estudo similar a este, utilizaram análise multivariada para inferir quais as variáveis que mais influenciaram o acúmulo de HPAs em sedimentos do manguezal do Suruí (Baía de Guanabara –RJ), demonstrando que a porcentagem de areia e matéria orgânica foram as variáveis mais determinantes, verificaram a influência da granulometria e matéria orgânica sob o Fenol, Xileno e Benzo(a)pireno, os quais foram influenciados pela presença de grãos arenosos e altos valores de matéria orgânica. Já o fenantreno foi influenciado pela presença de silte e argila com altos valores de matéria orgânica. Os compostos de naftaleno e tolueno não apresentam correlação com os parâmetros analisados, Isso mostra que a maior parte dos HPAs se correlacionou com a matéria orgânica e não com a granulometria, confirmando a tendência encontrada neste estudo.

Resultados similares foram encontrados por Feng e Niu (2007) e Wang *et al.* (2001), relatando que a distribuição de HPAs em diferentes conjuntos de amostras pode ser explicado pela distribuição de carbono orgânico em diferentes frações granulométricas, não apenas nas frações finas. Eles encontraram acumulação de HPAs em frações ricas em carbono orgânico em sedimentos de tamanho de grão mais grosso do porto de Boston e do rio Yangtze, mostrando uma correlação significativa com COT no caso do rio Yangtze (FENG E NIU, 2007). Por outro lado, altas concentrações de CO e benz(a)pireno foram encontradas em

frações menores <63 mm para as amostras de sedimento do Lago Michigan (KUKKONEN E LANDRUM, 1996).

6.4 Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs no meio ambiente

Órgãos ambientais internacionais como o CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment – Conselho Canadense do Ministério de Meio Ambiente) utilizam de índices como PEL (*probable effect levels*) para se avaliar a toxicidade de alguns HPAs, conforme mostrado na Tabela 11. Os valores numéricos de PEL representam a concentração de contaminantes que exibam toxicidade a um grande número de diferentes organismos-teste (CCME,2002).

Tabela 11 Probable Effect Levels (PEL) expressos em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco para matriz sedimento (CCME, 2002).

HPA	PEL
Naftaleno	391
Acenaftileno	128
Acenafteno	88.9
Fluoreno	144
Fenantreno	515
Antraceno	245
Fluoranteno	2355
Pireno	875
Criseno	862
Benzo(a)antraceno	385
Benzo(a)pireno	782
Dibenzo(a,h)antraceno	135

Comparando a Tabela 11 com a Tabela 12, podemos verificar que apenas o Fenantreno nos locais PF2, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8 ultrapassou o nível de efeito provável (PEL) recomendado para o mesmo ($515 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco), podendo portanto, segundo a CCME (2002), exibir toxicidade a um grande número de diferentes organismos.

Tabela 12 Concentração de HPAs individuais em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco em sedimento do rio Jaguaribe.

HPA	PF1	PF2	PF3	PEs4	PEs5	PEs67	PEs7	PEs8
Naftaleno	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
Acenaftileno	0,2	0,8	0,0	0,7	0,3	0,5	1,7	0,2
Acenafteno	3,0	29,0	0,0	4,0	3,5	2,9	3,4	2,0
Fluoreno	3,0	5,1	0,0	9,1	6,6	10,0	13,7	0,0
Fenantreno	77,1	562,9	0,1	425,2	602,4	558,2	733,1	549,7
Antraceno	13,2	15,1	0,0	12,6	6,7	8,1	11,2	9,6
Fluoranteno	22,9	25,3	0,1	25,3	18,5	2235,5	1801,2	1614,8
Pireno	206,6	205,2	0,1	536,2	199,6	875,0	649,0	246,9
Criseno	4,1	8,6	0,2	21,6	30,9	30,2	52,3	19,7
Benzo(a)antraceno	0,6	0,0	0,0	0,2	2,9	4,7	6,2	0,2
Benzo(a)pireno	0,1	0,0	0,0	3,4	2,9	8,2	12,2	4,5
Dibenzo(a,h)antraceno	0,4	0,4	0,0	0,3	5,3	0,0	3,5	0,1
Pireno	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
Criseno	0,2	0,8	0,0	0,7	0,3	0,5	1,7	0,2

Como o benzo(a)pireno é comprovadamente um composto cancerígeno para animais, este fato deve ser considerado com muita atenção, pois é bastante provável que também provoque câncer em seres humanos. Os compostos presentes nos sedimentos podem ser incorporados aos organismos aquáticos e chegarem até o ser humano, principalmente através do consumo de pescados coletados nas áreas contaminadas.

Na legislação estão referidas concentrações permitidas de benzo(a)pireno para os sedimentos marinhos. No presente estudo, serão utilizados para comparação os valores apontados por Long *et al.* (1995) e que foram adotados como embasamento na legislação de diversos países, como EUA, Canadá, Austrália e Brasil (Res. CONAMA 344/2004 para material de dragagem), como pode ser observada na Tabela 13.

Tabela 13 Valores de referência para contaminantes em sedimentos marinhos segundo a NOAA com base em Long et al.(1995).

Faixas de efeitos (ng.g ⁻¹ , peso seco)				
Parâmetros	TEL	ERL	ERM	PEL
Σ 16 HPAs	1684,06	4022	44792	16770,4
Benzo(a)Pireno	88,81	430	1600	763,22

TEL – *Threshold effect level* (Limiar de efeitos)

ERL – *Effects range – low* (Faixa de efeitos – baixa)

ERM – *Effects range – median* (Faixa de efeitos – media)

PEL – *Probable effects level* (Nível de efeitos prováveis)

Através dessa estimativa, é possível supor que em nenhum dos locais de amostragem (Tabela 14) a concentração de benzo(a)pireno nos sedimentos totais excederia os limites de referência utilizados (TEL, ERL, ERM e PEL). Para os 16 HPAs, apenas alguns locais de amostragem localizados no estuário (PEs6, PEs7 e PEs8) apresentaram valores recalculados acima do TEL. A faixa de TEL é a mais conservadora, possibilitando afirmar, com bastante segurança, que o sedimento com concentração abaixo do valor referido não apresenta perigo potencial. O ERL é calculado com base em dados toxicológicos e representa o valor em que a toxicidade pode começar a ser notada nas espécies mais sensíveis (BUCHMAN, 1999).

Tabela 14 valores de concentração de benzo(a)pireno e o somatório das concentrações dos HPAs em $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ (peso seco) em sedimento do rio Jaguaribe.

Amostras	BaP	Σ HPAs
PF1	0,15	335,82
PF2	0,00	857,65
PF3	0,02	0,73
PEs4	3,44	1051,13
PEs5	2,88	906,64
PEs6	8,21	3760,94
PEs7	12,24	3313,56
PEs8	4,53	2539,41

Assim como neste estudo, Sant'anna Jr. *et al* (2010) através dos critérios estabelecidos pela literatura científica internacional, verificou que algumas estações na Baía de Todos os Santos – Ba (Brasil), área com intensa movimentação de embarcações, apresentaram concentrações acima do PEL, sugerindo desta forma que estes sedimentos podem causar efeitos adversos nos organismos que dependem destes substratos para o seu desenvolvimento ou sua sobrevivência. Garcia (2004) em seu estudo no estuário da Lagoa dos Patos (Rio Grande – RS), diferentemente deste estudo, encontrou teores de Benzo(a)Pireno que excederam os limites de TEL e de ERL em certas áreas de atividades náuticas e receptoras de esgoto, *runoff* e misto. E encontrou, igualmente este estudo, concentrações estimadas de Σ 16 HPAs com valores acima do TEL em um ponto de amostragem possuindo atividades náuticas. Cavalcante (2007) em seu estudo em estuários localizados em áreas urbanas em Fortaleza encontrou 45% das concentrações entre os valores permitidos de TEL e ERL, podendo causar efeitos adversos em organismos aquáticos nestes locais.

7 CONCLUSÃO

Os níveis de concentração de HPAs encontrados nos sedimentos superficiais do rio Jaguaribe foram considerados similares às áreas pouco e moderadamente impactados, vale ressaltar que na zona fluvial, os níveis são bastante inferiores que os observados na zona estuarina. De forma global os níveis são considerados baixos quando comparados a áreas de influências industriais como petroquímicas. As razões diagnósticas mostraram, em geral, que a zona fluvial (PF1, PF2 e PF3) possui baixa concentração de HPAs, uma forte predominância de ambiente pouco impactado e fontes oriundas de processos pirogênicos, provavelmente da queima de biomassa, seja ela para uso doméstico, comercial ou no trato da terra. Não foram encontrados dados em outras regiões do semiárido para efeito de comparação.

A zona estuarina (PEs4, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8) possui maior concentração de HPAs, justificadas por influências antrópicas e fortes indícios de fontes petrogênicas. É considerada uma área mais urbanizada, com maior frota de veículos terrestre e influência de *runoff* urbano. Além disso, uma considerável frota náutica e atividades nesse setor (abastecimento, oficinas, entre outras), se somam a contribuição de processos petrogênicos.

Na avaliação da forma de transporte dos HPAs estudados pode-se constatar uma forte correlação da maioria com as substâncias húmicas, fúlvicas, carbono orgânico e carbono negro, tanto na zona fluvial como na estuarina. Entre a zona fluvial e estuarina, observa-se um padrão diferenciado de parâmetros governantes no transporte e deposição de HPAs.

Na avaliação ambiental de estimativa de risco ecológico, de forma geral, ambas as zonas fluvial e estuarina não apresentaram níveis acentuados de toxicidade, principalmente em relação aos níveis de benzo(a)pireno. Para os 16 HPAs, apenas na zona estuarina (PEs6, PEs7 e PEs8) apresentaram valores recalculados acima do TEL, podendo exibir algum perigo potencial aos organismos. Apenas o fenantreno nos locais PF2, PEs5, PEs6, PEs7 e PEs8 ultrapassou o nível de efeito provável (PEL) recomendado para o mesmo ($515 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ de peso seco), podendo portanto, segundo a CCME 2002, exibir toxicidade a um grande número de diferentes organismos.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a distribuição dos HPAs associados às diferentes frações granulométricas no estuário do Rio Jaguaribe.
- Estudar a incorporação dos HPAs nos organismos e sua transferência através da cadeia trófica, com o objetivo de assegurar a segurança do consumo dos produtos de pesca coletados no estuário do Rio Jaguaribe.
- Avaliar a dinâmica dos contaminantes orgânicos lançados no estuário do Rio Jaguaribe, sua partição entre os compartimentos coluna d'água, material em suspensão e sedimentos.
- Avaliar o histórico deposicional na coluna sedimentar, buscando identificar os níveis naturais (*background*) da região.
- Determinar uma razão específica de HPAs para a queima de biomassa do semiárido.

REFERÊNCIAS

- AB'SABER, A. N. **Floram: nordeste seco. Revista Estudos Avançados**, n. 4, 1990, p. 149-174.
- ACCARDI-DEY, A.M., GSCHWEND, P.M. **Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. Environ. Sci. Technol.** 2002, 36, 21e29.
- AMES, B.N., MCCAAN, J., YAMASAKI, E. **Methods for detecting carcinogens and mutagens with salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. Mutat. Res.**,113, 1975, p. 347-364.
- ANDREAE, M.O. **Biomass burning: its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate.** In: LEVINE, J.S. (Ed.) *Global biomass burning: atmospheric climate and biophysic implications.* Cambridge: MIT Press, 1991.
- ANGER, J., MANNSCHRECK C., GUNDEL, J. **Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Int. Arch. Occup. Environ. Health.**, 1997, 70 (6), p. 365-377.
- APARG (Air Pollution Abatement Review Group). **Report on the abatement of Toxic Organic Micropollutants (TOMPs) form Stationary Sources**, 1995. Oxfordshire, UK.
- ARAÚJO, L.F.P.; ROCHA FILHO.; MORAIS, L.F.S; ROSA, M.F.; FIGUEREDO, M.C.B. **Levantamento das condições de saneamento básico na área de influência da carcinicultura do baixo Jaguaribe. In: Simpósio Brasileiro de Aquicultura, 13., 2004, Fortaleza. Anais...Fortaleza: Associação Brasileira de Aquicultura, 2004. p. 113.**
- ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., GRIEKEN, R.V. **Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. J. Geophys. Res.**, 1990. 95(D10), p.16.985-985.
- AZEVEDO, D.A.; SANTOS, C.Y.M.; NETO, F.R.A. **Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campo dos Goytacazes, Brazil. Atmospheric Environment.**, 2002, 36, p. 2383-2395.
- BAI, F., NAKANISHII, Y., TAKAYAMA, K., PEII X.H., TOKWAG, H., HARA, N. **Ki-ras Mutation and all proliferation of lung lesions induced by 1-nitropyrene in A/J Mice. Mol. Carcinog.**, 1998, 22 (4), p.258-64.
- BARBOSA, F. C. **Estimativa das necessidades de irrigação e avaliação do impacto da cobrança pelo uso de recursos hídricos na bacia do Baixo Jaguaribe – CE. 2005. 148 f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) - Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.**
- BARCELÓ, D. & HENNION, M. C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water. In: Techniques and instrumentation in analytical chemistry.** Elsevier Science, Amsterdam; New York, 1997.

- BARRA, R.; POPP, P.; QUIROZ, R.; BAUER, C.; CID, H.; TUMPLING, W.V. **Persistent toxic substances in soils and waters along na altitudinal gradient in the Laja river basin, central southern Chile.** Chemosphere, 2005, 58, p. 905-915.
- BAUDO, R., GIESY, J., MUNTAU, H. **Sediments: Chemistry and Toxicity of in-place Pollutants.** CRC Press, Boca Raton, Florida 1990, 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.
- BEDDING, N. D.; MCINTYRE, A. E.; PERRY, R.; LESTER, J. N. **Organic contaminants in the aquatic environment. I- Sources and occurrence.** Science of the Total Environment. 1982, 25, 143-167.
- BENLAHCEN, K.T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P.H. **Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments.** Marine Pollution Bulletin. 1997, 34, 298–305.
- BERSET, J.D.; EJEM, M.; HOLZER, R.; LISCHER, P. **Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples.** Analytica Chimica Acta. 1999, 383, 263-275.
- BIXIAN, M., JIAMO, F., GAN, Z., ZHENG, L., YUSHUN, M., GUOYING, S. & XINGMIN, W. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources.** Applied Geochemistry, 2001, 16, 1429-1445.
- BOLOUBASSI, I.; SALIOT, A. **Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH).** Oceanologica Acta, 1993, 16, p.145–161.
- BORGES, T. P. F. **Fogão a lenha de combustão limpa.** Dissertação de mestrado – UEC - Faculdade de engenharia mecânica - Departamento de energia. 1994.
- BOUCHARD, M., VIAU, C. **Urinary and billiary excretion kinetics of 1-hydroxypyrene following intravenous and oral administration of pyrene in rats.** Toxicology, 1998, 127(.1-3), p.69-84.
- BUCHELI, T. D.; BLUM, F.; DESAULES, A. & GUSTAFSSON, O.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland.** Chemosphere, 2004, 56, p. 1061-1076.
- BUCHMAN, M. F. **NOAA Screening quick reference tables.** Seattle: NOAA, 1999. p. 12 (NOAA HAZMAT Report, 99-1).
- 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.

- CARVALHO V.C., RIZZO H.G. **A zona costeira brasileira: subsídios para uma avaliação ambiental.** Ministério do Meio Ambiente e da Amazônia Legal. Brasília, MMA, 1994, p.211.
- CARVALHO, R. S.; NASCIMENTO, A. S.; MATRANGOLO, W. J. **Controle biológico. In: Moscas-das-frutas de importância econômica no Brasil: Conhecimento básico e aplicado.** 1.ed.Ribeirão Preto: Holos, 2000. P. 327.
- CATTER, K. M.; CAVALCANTE, R. M. ; VIEIRA, R. H. S. F. **Bactérias isoladas de mangues e seu potencial na degradação de derivados e constituintes de petróleo.** Geochimica Brasiliensis 2007, 21, 137.
- CAVALCANTE R.M., SOUSA F.W., NASCIMENTO R.F., SILVEIRA E.R., FREIRE G.S.S. **The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments.** J Environ Manage 2009, 91:328–35.
- CAVALCANTE, R. M. ; LIMA, D. M. ; FERNANDES, G. M. ; DUAVÍ, W. C. **Relation factor: A new strategy for quality control in the determination of pesticides in environmental aqueous matrices.** Talanta (Oxford), 2012, p. 212-218.
- CAVALCANTE, R.M.; **Extraction methodology, environmental distribution and sources of PAHs in the city of Fortaleza.** Doctorate thesis. Ceara´ University, 2007, p.72–76. (<http://www.teses.ufc.br>).
- 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 protection of aquatic life.** Winnipeg. 2002, 7p.
- CEARÁ. Governo do estado. Portaria 154, de 22/07/2002. **Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras.** Disponível em:<http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95>. Acesso em: 25/03/2009.
- CEPA.Canadian Environmental Protection Act.; **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Priority Substances List.** Assessment Report Government of Canada Environment Canada. ISBN 0-662-99956-8. National Printers (OTTAWA) Inc., 1996. p. 69.
- CHIN, Y. P.; AIKEN, R. G.; DANIELSEN, K. M. **Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity.** Environmental Science and Technology. American Chemical Society, abril 1997, 31 (6), p. 1630-1635.
- CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S.E.; KILE, D.E.; **Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments.** Environmental Science & Technology, v. 32, p. 264 – 269, 1998.
- CHOIU, C.T.; **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems.** Led. New Jersey, N.Y.:Wiley, 2002, p. 257.
- CNRC. Conseil national de recherches Canada. **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le**

- biote.** Comité associé du Conseil national de recherches sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. CNRC 18981, Ottawa, Ont. 1983. p. 209.
- COATES, J.D., WOODWARD, J., ALLEEN, J., PHILP, P. E LOVLEY, D.R. **Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments.** Appl.-Environ.-Microbiol. 1997, 63 (9), p. 3589-3593.
- COGERH. **Rede de Monitoramento da qualidade de água operada pela Cogeh.** 2002. [On-line]. Disponível em: http://www.cogerh.com.br/download/demon/Programade_monitoramento_da_qualidade_de_agua.pdf. Acesso em: 12 maio, 2009.
- CORDEIRO, L. M. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos sedimentos do estuário da Laguna dos Patos - RS.** Dissertação de mestrado em Fundação Universidade Federal de Rio Grande, departamento de geociências, Rio Grande-RS, julho de 2003.
- CORNELISSEN, G., GUSTAFSSON, O. **Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates.** Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 148e155.
- CORNELISSEN, G., GUSTAFSSON, O., BUCHELI, T.D., JONKER, M.T.O., KOELMANS, A.A., VAN NOORT, P.C.M. **Critical review: extensive sorption of organic compounds to carbonaceous materials in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation.** Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6681 e 6895.
- COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs): 1- hidroxipireno urinário.** Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 2001.
- COSTA, P. G. **Avaliação do histórico deposicional de hidrocarbonetos no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR) através de marcadores moleculares.** Seminário de Pós Graduação. FURG, 2007, p. 58-63.
- CRUTZEN, P.J., ANDREAE, M.O. **Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles.** Science, 1990, 250, p.1669-1678.
- CSBHAI, **Comitê da sub-bacia hidrográfica do alto Jaguaribe.** Disponível em: <http://www.csbhaj.com.br/caracteristicas>. Acessado em 2011.
- DENOUX, G.; WANG, B. **Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry using the selected ion monitoring mode.** Geochemical and Environmental Research Group, v. 3, p. 2 – 28, 1998.
- DICKENS, A.; GÉLINAS, Y.; MASIELLO, C.; WAKEHAM, S.; HEDGES, J., **Reburial of fossil organic carbon in sediments.** Nature, v. 427, p. 336 – 339, 2004.
- DITORO, D.M.; ZARBA, C.S.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A., PAQUIN, P.R. **Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning.** Environmental Toxicology and Chemistry, 1991, 10, p. 1541-1583.

- EGANHOUSE, R. P. **Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview.**, R.P. Eganhouse, 1997. p. 1-20.
- EGLINTON, T. I., REPETA, D. J. 2003. **Organic matter in the contemporary ocean. In Treatise on Geochemistry**, vol. 6. New York: Elsevier, p. 145-180.
- EHLERS, G.A.C.; LOIBNER, A.P. **Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction.** Environmental Pollution 2006, 141, 494
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 2. ed. Rio de Janeiro, 1997.
- EPA, Understanding Variation in Partition Coefficients, K_d Values, Volume I, The K_d model, **Methods of measurement, and application to Chemical Reaction Codes**, Office of Air and Radiation, USA Environmental Protection Agency, Documento obtido na Internet, 1999.
- ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos da Limnologia.** Editora Interciência/FINEP - 2º ed. Rio de Janeiro:1998, p.602.
- FANG, M. D., LEE, C. L., YU, C. S. **Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan.** Marine Pollution Bulletin. 2003, 46, 941-953.
- FARIAS, C. O., HAMACHER, C., WAGENER, A. D., SCOFIELD, A. D. **Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill.** Organic Geochemistry, 2008, 39, 289-307.
- FENG, J.-L., NIU, J.F. **Study on the grain-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Yangtze river sediment.** Huan Jing Ke Xue, 2007, 28 (7), 1573e1577.
- FEREK, R.J., REID, J.S., HOBBS, P.V., BLAKE D, R., LIOUSSE, C. **Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil.** J.Geophys. Res. Atmos., 1998,103 (D24), p.32107-32118.
- FERNANDES, L. D. F. **“Transportes de poluentes em estuários”.** Dissertação final do Curso de licenciatura em Engenharia do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa. 2001, 54p.
- FIGUEIREDO, L. H. M. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores.** Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 1999. p. 149.
- FIGUEIREDO, M. C. B., ROSA, M. F., GONDIM, R. S., SABOIA, L. F. **Gestão da demanda hídrica em municípios do médio e baixo Jaguaribe.** ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE (ENGEMA). CD-ROM. Anais.São Paulo: FGV/FAPESP/USP. ISSN 1679-7841. São Paulo, 2003.
- FONTANA, L. F.; LAUT, L. L. M.; JUNIOR, A. G. F.; CHEQUER, L. P. T.; GUERRA, L. V.; CRAPEZ, M. A. C. **Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em sedimentos**

do manguezal de Suruí, Baía de Guanabara, RJ, Brasil. Universidade Federal Fluminense (UFF) 2007.

- FROEHNER S.; MARTINS, R.F. **Avaliação do destino e bioacumulação de benzo(a)pireno através de simulação computacional.** Quím. Nova vol.31 no.5 São Paulo, 2008.
- GARCIA, M.R.D. **Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da lagoa dos Patos (rio grande, RS).** Dissertação de mestrado. Fundação Universidade do Rio Grande, dezembro, 2004.
- GEARING, P. J. J. N.; GEARING, R. J.; PRUELL, T. L.; WADE, A. D.; QUINN, J. G., **Partitioning of n° 2 fuel oil in controlled estuarine ecosystems, sediments and suspended particulat matter.** Environ. Sci. Technol. V. 14, p. 1129 – 1136, 1980.
- GOMES, A.O.; AZEVEDO, D.A. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campo dos Goytacazes, RJ, Brazil.** Journal Brazillian Chemistry. Society. 2003, 14(3), p. 358-368.
- GREEN, J. M.; **A practical guide to analytical method validation.** Anal Chem. 1996, 68, A 305.
- GUINAN, J., CHARLESWORTH, M. SERVICE, M., OLIVER, T. **Sources and geochemical constraints of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons (PAHs) in Sediments and Mussel of two Northern Irish Sea-lough.** Marine Pollution Bulletin, 2001, 42, n° 11, p 1073-1081, 2001.
- GUSTAFSON, J., TELLI, J. G., OREM, D. **Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations, TPH Working Group Series,** 1997.
- HADDAD, S., TARDIF, R., WITHEY, J., KRISHNAN, K.; **Rate of pyrene metabolism in rat liver post-mitochondrial fractions.** Toxicol. Lett., 1997, 93(2-3), p. 177-84.
- HAFNER, W. D.; CARLSON, D.L.; HITES, R. A.; **Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations.** Environmental Science and Technology. 2005, 39(19), p. 7374 -7379.
- HAIR JR, J. F., ANDERSON, R. L., BLACK, W. C.; **Análise de Agrupamentos. In: Bookman (Ed.), Análise Multivariada de dados.** Porto Alegre, PP. 381-419, 2005.
- HEPP, H., SIEGMANN, K., SATTTLER, K.; **New aspects of growth mechanisms for polycyclic aromatic-hydrocarbons in-diffusions flames .** Chem. Phys. Letters, 1995, 233, p.16-22.
- HERNDON, W. C.; **Hydrocarbon Enthalpies of Formation and Ab-Initio Calculations.** Chemical Physics Letters, 1995, 234, 82-86.
- HINCHEE, R.E.; ALLEMAN, B.C.; HOEPEL, R.E.; MILLER, R.N.; **Hydrocarbon bioremediation.** CRC Press. 1994, 105-152.
- HONG, H.; XU, L.; ZHANG, L.; CHEN, J.C.; WONG, Y.S.; WAN, T.S.M.; **Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen harbour and Victoria harbour.** Marine Pollution Bulletin, 1995, 31, p. 229–236.

- HSU, C.H., SKIPPER, P.L. HARRIS, T.M. Tannenbaum, S.R.; **Characterization of DNA adducts formed by cyclopenta[cd]pyrene epoxide**. Chem. Res. Toxicol., 1997, 10 (2), p.248-53.
- HWANG, H. M.; WADE, T. L.; SERCIANO, J. L.; **Concentration and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico and United States**. Atmospheric Environment, v.34, p. 2259 – 2267, 2003.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2009). **Complete List of Agents, Mixtures and Exposures Evaluated and Their Classification**. Lyons: IARC. Disponível em: www.iarc.fr.
- IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Censo 2005. Brasília: IBGE. Disponível em: www.ibge.gov.br.
- IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. www.ibge.gov.br . 2010. Ref Type: Internet Communication.
- INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQ-CGCRE-008**. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2003, 35 p.
- IPECE. **Anuário Estatístico do Ceará**, 2006. Disponível em: < <http://www.ipece.gov.br>>. Vários acessos.
- IUPAC. **Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures**. Pure and Applied Chemistry, 2002, v. 74, p. 2201 – 2205.
- JAPENGA, J., WAGENAAR, W.J., SMEDES, F., SALOMONS, W. **A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; application in two European estuarine sediment studies**. Environ. Technol. Lett. 1987, 8, 9–20.
- KALLF, J. (2003). **Limnology**. Inland Water Ecosystems, 2nd edition. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, p. 511.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. **Sorption of hydrophilic pollutants on natural sediments**. Water Res. 1979, 13, 241 e 248.
- KAUFMAN, F.J., HOBBS, P.V., KIRCHHOFF, V.W.J.H., AATAHO, P., REMER, L.A., HOLBEN, B.N., KING, M.D., WARD D.E., PRINS, E.M., LONGO, K.M., MATTOS, L.F., NOBRE, C.A., SPHINHIRNE, J.D., JI, Q., THOMPSON, A.M., GLEASON, J.F., CHRISTOPHER, S.A., TSAY, S.C. **Smoke, clouds, and Radiation-Brazil (SCAR_B) experiment**. J. Geophys. Res. Atmos., 1998, 103 (D24), p.31783-31808.
- KAUFMAN, Y.J., WARD, D., TANRE, D., HOLBEN, B.N., MENZEL, P., PEREIRA, M.C., RASMUSSEN, R. **Biomass burning airborne and spaceborne experiment in the Amazonas (Base-A)**. J. Geophys. Res., 1992, 97(D13), p.14.581-14.599.
- KENNISH, M. J.; **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. CRC Press, Inc. Florida, 1992. p.133-181

- KIM, G. B.; MARUYA, K. A.; LEE, R. F.; LEE, J. H.; KOH, C. H.; TANABE, S.; **Distribution and sources of PAHs in Kyeonggi Bay, Korea.** Marine Pollution Bulletin, 1999, 38, p.7-15.
- KOELMANS, A.A., GILLISSEN, F., MAKATITA, W., VAN DEN BERG, M.; **Organic carbon normalization of PCB, PAH and pesticide concentrations in suspended solids.** Water Res. 1997, 31, 461 e 470.
- KOWALEWSKA, G.; **Phytoplankton – The main factor responsible for transport of polynuclear aromatic hydrocarbons from water to sediments in the Southern Baltic ecosystem. (Extended abstract) – ICES Journal of Marine Science, 1999, 56, p. 219-222.**
- KUKKONEN, J., LANDRUM, P.F.; **Distribution of organic carbon and organic xenobiotics among different particle-size fractions in sediments.** Chemosphere 1996, 32, 1063 e 1076.
- LAFLAMME, R. E. & HITES, R. A.; **The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42, 289-303.
- LALLEMAND-BARRES, L.; **Méthodes de dépollution des eaux souterraines. Manuel et méthodes.** Orléans. BRGM. 1995. p.180.
- LANÇAS, F. M.; **Extração em fase sólida (SPE).** Rima Editora, São Carlos, Brazil. 2004.
- LANE, L.D.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons: atmospheric physics and chemistry.** In : HANSEN, L.D., EATOUGH, D.J. Organic chemistry of the atmosphere. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- LANE, L.D.; **The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling.** In: VO-DINH, T. (Ed.) Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds. New York : John Wiley & Sons, 1989. p.30-52.
- LEMOS, J. J.S.; **Níveis de Degradação no Nordeste Brasileiro. Revista Econômica do Nordeste, Fortaleza, jul-set, 2001, 32 (3), p. 406-429.**
- LICK, W. J. **Sediment and contaminant transport in surface waters.** CRC press, Boca Raton, FL. 2009.
- LIMA, A. L. C.; **Molecular and Isotopic Records of Combustion Inputs to the Environment Over the Last 250 Years.** Tese de Doutorado - Chemical Oceanography and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 2004, 267.
- 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.
- LOCATELLI, M. A. F.; **Investigação sobre a emissão e a caracterização dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na bacia do Rio Atibaia.** Páginas 86. Mestrado em Química analítica. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006

- LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L. & CALDER F.D.; **Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments.** Environmental Management, 1995, 19, p. 81-97.
- LOPES, W.A., ANDRADE, J.B.; **Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera.** Quím. Nova, 1996, 19, 5, p.497-516.
- LORING D.H AND RANTALA R.T.T. **Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.** Earth-Science Reviews, 32: 2350283, and 1995, **Regional Seas, Reference methods for marine pollution studies no. 63,** United Nations Environment Programme, 1992.
- LUTHY, R.G., AIKEN, G. R., BRUSSEAU, M. L.; **Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents.** Environmental Science & Technology 1997, 31, 3341.
- LUZ, J.M.Q., SHINZATO, A.V., SILVA, M.A.D.; **Comparação dos sistemas de produção de tomate convencional e orgânico em cultivo protegido.** Biosci. J. 2007, 23:7-15.
- MACDONALD, R.W; HARNER, T.T; FYFE, J.; **Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data.** Sci Total Environ 2005, 342:5-86.
- MARINS, R. V.; FREIRE, G. S. S.; MAIA, L. P.; LIMA, J. P. R.; LACERDA, L. D.; **Em South American Basins - LOICZ Reports & Studies. 21;** Lacerda, L. D.; Kremer, H. H.; Salomons, W.; Crossland, J. C., eds.;LOICZ-IGBP: Texel, cap. 7. 2002.
- 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.
- MARTINS, G. J.; **Dinâmica da zona de arrebentação e suas potenciais consequências no transporte de sedimentos na costa adjacente a desembocadura sul do Complexo Estuarino de Paranaguá.** Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2002, 58.
- MASIELLO, C. A.; **New directions in black carbon organic geochemistry. Marine Chemistry New Approaches in Marine Organic Biogeochemistry: A Tribute to the Life and Science of John I. Hedges,** 2004, 92(1-4), p. 201-213.
- MASSONE, C. G.; **Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de Cabiúnas e Emissário de Ipanema, RJ.** Dissertação (Mestrado em Geociências- Geoquímica), Universidade Federal Fluminense (UFF), 2004, p.138.
- 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.
- MAUAD, C. R.; WAGENER, A. L. R.; **Variações geocronológicas de carbono negro e HPA na Baía de Guanabara como indicadores de fontes de combustão.** Dissertação

de mestrado-Departamento de Química, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010. p. 164.

- MCDONALD, J.D., ZIELINSKA, B., FUJITA, E.M., SAGEBIEL, J.C., CHOW, J.C., WATSON, J.G.; **Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion.** Environmental Science and Technology, 2000, 34, 2080e2091.
- MCKENZIE, L.M., HAO, W.M., RICHARDS, G.N., WARD, D. E. **Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood.** Atmos. Environ., 1994, 28(20), p.3283-3292.
- MECHLINSKA, A.; GDANIEC-PIETRYKA, K.; WOLSKA, L.; NAMIESNIK, J.; **Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents.** Trends in Analytical Chemistry, 2009, vol. 28, n. 4, p. 466-482.
- 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.
- MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; PEREIRA, M.S.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil.** Chemosphere 73, 2008, S180–S185.
- MENDES, T.; **Caatinga - CE entre os que mais desmatam.** O POVO, Fortaleza, 22 jun. 2011b. Caderno Ceará, p.10.
- MENICONI, M. F. & BARBANTI, S. M.; **Case study evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay Brazil. In: Oil spill Environmental Forensics - Fingerprinting and Source Identification Academic Press Elsevier, San Diego, CA, EUA. 2007.**
- MEYER, P.A.; ISHIWATARI, R.; **Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments.** Organic Geochemistry., 1993, 20, p. 867-900.
- MIRANDA, L. B., CASTRO, B. M. & KJERFVE, B.; **Princípios de oceanografia física de estuários.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. p. 424.
- MITRA, S.; BIANCHI, T. S.; MCKEE, B. A. & SUTULA, M.; **Black Carbon from the Mississippi River: Quantities, Sources, and Potential Implications for the Global Carbon Cycle.** Environ. Sci. Technol., 2002, 36, p. 2296-2302.
- MONTEIRO, M. **Caatinga: o risco de perder bioma único no mundo.** O POVO, Fortaleza, 25 jun. 2011. Editorial, p.6.
- MORET, S.; PURACO G., CONTE L. S.; **Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in áreas contaminated with creosote released from old railway ties.** Science of the Total Environment, 2007, 386, p. 1-8.
- MOTELAY-MASSEI, A.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; DIAMOND, M.; STERN, G.; ROSENBERG, B.; **Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistence organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs and organochlorine pesticides.** Environmental Science and Technology. 2005, 39, p. 5763-5773.

- MOUGIN C.; **Biorémédiation des sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques. Journée Science et technologiques de l'environnement, du milieu naturel a la vie: ver une gestion durable du peri-urbain. Paris. ENGREF-ENPC. 1999. p. 5.**
- MUNIZ, P., DANULAT, E., YANNICELLI, B., ALONSO, G. J., MEDINA, G., BÍCEGO, M. C.; **Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay).** Environment international, 2004, 29, p. 1019 – 1028.
- NEFF, J. M.; **Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water.** Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 2002, 452 p.
- NEFF, J. M.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Rand, G. M.; Petrocelli, S. R. Fundamentals of aquatic toxicology.** New York, Hemisphere Publishing Company, 1985. p. 416-454.
- NEFF, J.M.; **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects.** Applied Science Publishers, London. 1979.
- NRC (National Research Council) **Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects.** National Academy Press, Washington. 1985, 601 p.
- NUDI, A. H.; **Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises.** Tese (Doutorado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 2005, 232.
- OANH, N. T. K., REUTERGARDH L. B., DUNG, N.T. **Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels.** Environ. Sci. Technol., 1999, 33(16), p.2703-2709.
- OEN, A. M. P.; CORNELISSEN, G. & BREEDVELD, G. D. **Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments.** Environmental Pollution, 2006, 141, p. 370-380.
- ONUSKA, F. I.; **Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples.** In: AFGHAN, B. K. e CHAU, A. S. Y. (ed.) Analysis of trace organics in the aquatic environment. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc. 1989. p. 205-242.
- PAGE, D.S., BOEHM, G.S., DOUGLAS, BENICE, A.E., BURNS, W.A., MANKIEWICZ, P.J.; **In pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska.** Mar. Pollut. Bull. 1999, 38, 247– 266.
- PAYNER, J.F., KICENIUK J., FANCEY L.L., WILLIAMS U., FLETCHER G.L., AHIMTULA A. E FOWLER B. **What Is a Safe Level of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Fish: Subchronic Toxicity Study on Winter Flounder (*Pseudopleuronectes americanus*).** Can. J. Fish. Aquat. Sci., 1988, 45, p. 1983-1993.
- PEREIRA NETTO A.D, BARRETO R.P., MOREIRA J.C., ARBILLA G.; **Polyaromatic hydrocarbons in Total Suspended Particulate of Niteroi, RJ, Brazil: A comparison of summer and winter samples.** Bull Environ Contam Toxicol 2002, 69:173.

- PÉREZ, S; GUILLAMÓN, M.; BARCELÓ, D.; **Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants.** Journal of Chromatography A, 2001, 938, p. 57–65.
- PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, J. M.; **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.** Cambridge University Press, 2005a, 471 p.
- PHILP, R. P.; **Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra.** Elsevier Science Ltd, New York, NY. 1985b, 306 p.
- PICCOLO, A.; **The supramolecular structure of humic substances.** Soil Science. 2001, 166, p.810.
- PORTZ, L. C., SEYFFERT, B. H. & FILLMANN, G.; **Distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de cinco estuários da costa brasileira (Projeto Recos - Instituto do Milênio).** Anais do XII Congresso Latino Americano de Ciências do Mar - XII COLACMAR. Associação Brasileira de Oceanografia - AOCEANO, Florianópolis - SC. 2007.
- PREUS, R., DAPPRICH, J., WALTER, N.G.; **Probing RNA-protein interactions using pyrene-labeled-oligodeoxynucleotides: obta replicase efficiently binds small RNAs by recognizing pyrimide residues.** J. Mol. Biol, 1997, 273(3), p.600-13.
- 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.
- RADDING, S.B., MILL, T., GOULD, C.W., LIU, D.H., JOHNSON, H.L., BOMBERGER, D.C., FOJS, C.V.; **The Environmental Fate of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.** U.S. Environmental Protection Agency. Office of Toxic Substances, EPA 560/5-75-009, Washington, DC, 1976, p.122.
- RADZI BIN ABAS, M., SIMONEIT, B. R. T., ELIAS, V., CABRAL, J.A., CARDOSO, J.N.; **Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia.** Chemosphere, 1995, 30(5), p.995-1015.
- READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.-P.; CATINNI, C.; MEE, L. D.; **Petroleum and PAH contamination of the Black Sea.** Marine Pollution Bulletin, 2002, 44, p. 48-62.
- RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS , 2006. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/recursoshidricos.pdf>>. Acessado em 2011.
- REDDY, C. M., QUINN, J. G.; **GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill.** Marine Poll. Bull. 1999, 38, 126.
- REYNALD, S., DESCHAUX, P.; **The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: A review.** Aquatic Toxicology, v. 77, p. 229 – 238, 2006.
- RIBANI, M.; **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Quím. Nova, 2004, 27, 5, p. 771-780.

- RICE, L.B.; **Successful interventions for gram-negative resistance to extended-spectrum β -lactam antibiotics.** *Pharmacotherapy* 1999; 19 (8):120S-8S.
- ROCHA, L.; CAVALCANTE, R. M. ; NASCIMENTO, R ; MELO, V. M. M.; **Isolation and characterization of phenol-degrading yeasts from an oil refinery wastewater in Brazil** *Mycopathologia* 2008, 164, 183.
- ROCKNE, K. J.; SHOR, L. M.; YONG, L. Y.; TAGHON, G. & KOSSON, D.; **Distributed Sequestration and Release of PAHs in Weathered Sediment: The Role of Sediment Structure and Organic Carbon Properties.** *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, p. 2636-2644.
- RODRIGUES, M. I. V.; **A Propensão à Desertificação no Estado do Ceará: aspectos agropecuários, econômicos, sociais e naturais.** Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente, PRODEMA. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
- ROSE, N.L.; RIPPEY, B.; **The historical record of PAH, PCB, trace metal and flyash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland.** *Environmental pollution.* 2002, 117, p. 121-132.
- SANT'ANNA JR. N; BERETTA, M.; TEIXEIRA, S. M; TAVARES, T.M.; **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na Baía de Todos os Santos – Nordeste do Brasil.** *Tropical Oceanography*, Recife, v. 38, n. 1, p. 60-75, 2010.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M., IMRODEM, D.M.; **Environmental organic chemistry.** A Wiley-Interscience, New York. 1993.
- SEYFFERT, B.H.; **Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos Estuarino de Paranaguá (Paraná, BR).** Tese de Doutorado na Universidade Federal do Rio Grande, 2008.
- SHABIR, G. A.; **Validation of HPLC methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the U.S. Food and Drug Administration, the U.S. Pharmacopoeia and the International Conference on Harmonization.** *Journal Chromatography A* 2003, 987, 57.
- 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.
- SILLIMAN, J.E.; MEYERS, P.A.; EADIE, B.J.; **Perylene: an indicator of alteration processes precursor materials?** *Organic Geochemistry.* 1998, 29, p. 1737-1744.
- SILVA, D. A. M.; **Avaliação da contaminação por petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: marcadores geoquímicos e metabólitos de compostos aromáticos.** Tese (Doutorado em Ciências), Instituto Oceanográfico - USP, 2005, 137 p.
- 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.

- SMITH, J.H., MABEY, W.R., BOHONOS, N., HOLT, B.R., LEE, S.S., CHOV, T.W., BAMBERGER, D.C., MILL, T.; **Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater Systems, Part II: Laboratory Studies**. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 600/7-78-074. Washington, DC. 1978, p. 405.
- SOARES, A. M. L.; CARVALHO, M. S. B. S.; BARRETO, R. N. C.; SOARES, M. L. Z.; **Análise temporal do crescimento da carcinicultura marinha no estuário do rio Jaguaribe –Ceará**. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Florianópolis, SC. Anais p. 4267-4274. 2007.
- SOCLO, H.; **Étude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments marins récents, identification des sources**. Thèse de Doctorat, Université de Bourdeaux I, 1986, p.158.
- SOCLO, H.H., GARRIGUES, PH., EWALD, M.; **Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas**. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40, p. 387-396.
- SPOSITO, M. P.; **O povo vai à escola**. São Paulo: Loyola. 1984.
- STEVENSON, F. J.; **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**, 2nd ed., Wiley: New York, 1994.
- STOUT, S. A. & WANG, Z.; **Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum methods and factors affecting petroleum fingerprints in the 148 environment**. In: **Oil spill Environmental Forencics - Fingerprinting and Souce Identification Academic Press Elsevier**, San Diego, CA, EUA. 2007.
- STOUT, S. A., UHLER, A. D. & EMSBO-MATTINGLY, S. D.; **Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways**. Environmental Science & Technology. 2004, 38, p. 2987- 2994.
- STOUT, S. A., UHLER, A. D., MACCARTHHY, K. J. & EMSBO-MATTINGLY, S. D.; **Chemical fingerprinting of hydrocarbons**. In: **Introduction to Environmental Forencics, B.L. Murphy and R.D. Morrisson (eds.)**. Ac academic Press, San Diego, California, EUA. 2002.
- STRAŠKRABA, M., TUNDISI, J.G. & DUNCAN, A.; **Comparative reservoir limnology and water quality management**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, p.291.
- STUMM, W., MORGAN, J.J.; **Aquatic Chemistry – 2ª Edição**, cap.6,7,8,9,10, John Wiley & Sons. EUA, 1981.
- SUESS, M. J.; **The Environmental Load of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Internal report. Env. Canada**. 1976, p.180.
- SUGUIO, K.; **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, Blücher, 1973. p. 317.
- SUNDT, H. & GOKSOYR, A.; **In vivo and in vitro biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the edible crab, Cancer pagurus**. Marine Environmental Research, 1998, 46, 515-519.

- TAKADA, H. & EGANHOUSE, R. P.; **Molecular markers of anthropogenic waste.** In RA MEYERS (ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998, p. 2883-2940.
- TAKADA, M., NADEAU, K.C., SHAW, G.D., TILNEY, L.; **Prevention of late renal changes after initial ischaemia/ reperfusion injury by blocking early selectin binding.** *Transplantation*. 1997;64:1520–1525.
- TAN, Y. L.; HEIT, M.; **Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1981, 45: 2267-2279.
- TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S.; **Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 21, No. 12, 2308-2318, 2010.
- TOLOSA, I., MORAIS, S., SHEIKHOLESAMI, M. R., VILLENEUVE, J. P., BARTOCCI, J., CATTINI, C.; **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments.** *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48, p. 44-60.
- TOTTEN, L., BRNCIAK, P., GIGLIOTTI, C., DACHS, J., GLENNIV, T. R., NELSON, E., EISENREICH, A. J.; **Dynamic air – water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York – New Jersey Harbor Estuary.** *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 3834 – 3840.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. Method 550.1 – **Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water by liquid – solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection, Cincinnati, Ohio, 1990.**
- USEPA. Environmental Protection Agency, Chemical Fate Rate Constants for SARA. Section 113 **Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals. Office of Toxic Substances**, EPA 6-02-4254, Washington, DC. 1990, p. 136.
- VAN BEKKUM, Y.M., SCHEEPERS, P.T., VAN DEN BROEK, PH., VELDERS, D.D., NOORDHOEK, J.; BOS, R.P.; **Determination of hemoglobin adducts following oral administration of 1-nitropyrene to rats using gas chromatography-tandem mass spectrometry.** *J.Chromatogr. B*, 1997, 701(1), p.19-28.
- VENTURINE, N.; TOMMASI, L. R.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin* 2004, 48, 97-107.
- VIDAL, R. M. B.; BECKER, H.; **Distribuição de Manganês, Ferro, Materia Orgânica e Fosfato nos Sedimentos do Manguezal do Rio Piranji, Ceará.** *Arquivos de Ciências do Mar, Fortaleza – CE*, v. 39, 34-43 p. 2006.
- VOLKMAN, J. K., REVILL, A. T. & MURRAY, A. P.; **Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments.** R.P. Eganhouse (eds.). 1997, p.110-132.

- WALKER, W.J.; MCNUTT, R.P.; MASLANKA, C. A. K.; **The potencial contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: source and chemical characteristic.** Chemosphere 1999, 38, 363-377.
- WANG, Z., FINGAS, M. & PAGE, D. S.; **Oil spill identification.** Journal of Chromatography A. 1999, 843, 369-411.
- WARD, D.E., KAUFFMAN, J.B., BABBIT, R.E., CUMMINGS, D.L., DIAS, B., HOLBEN, B.N., KAUFMAN, T.J., RASMUSSEN, R.A., STZER, A.W.; **Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: Base-B Experiment.** J. Geophys. Res. 1992, 97, D13, p.14.601-14.619.
- WEBER JR., W.J., HUANG, W., LEBOEUF, E.J.; **Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants.** Colloid Surf. A 1999, 151, 167.
- WEBER JR., W.J.; LEBOEUF, E.J.; YOUNG, T.M.; HUANG, W.; **Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences.** Water. Res., 2001, 35, 853.
- WILD, S. R. & JONES, K. C.; **Organic chemicals enterinf agricultural soils in sewage; screening for their potential to transfer crop plants and livestock.** Sci., 1992, 119, p. 85-119.
- 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 Policiclicos Aromáticos e Alifáticos nos sedimentos em Ambientes Aquáticos.** São Carlos, SP. 86 páginas, 2006. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos.
- YOUNG, T. M.; WEBER, W. J. Jr.; **A distributed reactivity model for sorption by soilsandsediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics.** Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 92-97.
- YUNKER, M. B., BACKUS, S. M., GRAF PANNATIER, E., JEFFRIES, D. S. MACDONALD, R. W.; **Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002a, 55, 1-31.
- YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W.; **Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser river basin and Strait of Georgia, Canada.** Organic Geochemistry, v. 34, n. 10, p. 1429 – 1454, 2004.
- YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D. SYLVESTRE, S.; **PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.** Organic Geochemistry, 2002b, 33, 489-515.
- XING, B., PIGNATELLO, J.J., GIGLIOTTI, B.; **Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents.** Environmental. Science. Technology, 1996, 30, 2432.

- 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.
- ZANARDI, E.; BICEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. **Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, SP, Brazil.** Marine Pollution Bulletin, 1999, 38, 261-267.
- ZHENG, G.J., MAN, B.K.M., LAM, J.C.W., LAM, M.H.W., LAM, P.K.S.; **Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a subtropical coastal wetland.** Water Research, 2002, 36, 1457–1468.
- ZHOU, J. L., MASKAOUI, K.; **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China.** Environmental Pollution, 2003, 121, p.269-281.
- ZHOU, X.-W., C. T. RUSSELL, LE, G.; **Local time and IMF By dependence of field-aligned currents at high-altitudes,** J. Geophys. Res., in press, 1999.
- ZOHAIR A., SALIM A., SOYIBO A. A., BECK A. J.; **Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs), Polychlorinated biphenyls (pcbs) and organochlorine pesticides in organically – farmed vegetables.** Chemosphere 2006, 63, p. 541 – 553.