



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

**TALITA CRISTIANE MAIA SOARES**

**AVALIAÇÃO DO HISTÓRICO DE IMPACTOS ANTRÓPICOS NA BACIA DE  
DRENAGEM DA LAGOA DE PARANGABA (FORTALEZA – CE) COM BASE NOS  
ESTOQUES DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS EM  
SEDIMENTO LACUSTRE.**

**FORTALEZA**

**2016**

TALITA CRISTIANE MAIA SOARES

AVALIAÇÃO DO HISTÓRICO DE IMPACTOS ANTRÓPICOS NA BACIA DE DRENAGEM DA LAGOA DE PARANGABA (FORTALEZA – CE) COM BASE NOS ESTOQUES DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS EM SEDIMENTO LACUSTRE.

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos. Linha de Pesquisa: Análise de impactos ambientais das regiões oceânicas e costeiras. Orientador(a): Profa., Dra. Sandra Tédde Santaella.

FORTALEZA

2016

TALITA CRISTIANE MAIA SOARES

AVALIAÇÃO DO HISTÓRICO DE IMPACTOS ANTRÓPICOS NA BACIA DE  
DRENAGEM DA LAGOA DE PARANGABA (FORTALEZA – CE) COM BASE NOS  
ESTOQUES DE METAIS PESADOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS EM SEDIMENTO  
LACUSTRE.

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência Marinhas Tropicais da  
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor  
em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas  
Marinhos e Estuarinos.

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

BANCA EXAMINADORA

---

Profª. Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

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

---

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau (Examinador interno)  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Dra. Camila Magalhães Silva (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Prof. Dr. Paulo de Freitas Lima (Examinador externo)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará –IFCE

---

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Examinador externo)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S657a Soares, Talita Cristiane Maia.  
Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem da lagoa de Parangaba (Fortaleza-CE) com base nos estoques de metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre / Talita Cristiane Maia Soares. – 2016.  
132 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella.  
Coorientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.
1. Testemunho sedimentar. 2. marcadores moleculares. 3. geocronologia. I. Título.

CDD 551.46

---

*Aos meus pais, Rita Zilda (in memoriam) e Honório Soares, que com sabedoria e humildade dedicaram suas vidas à educação dos filhos, pregando, acima de tudo, os valores familiares, a gratidão e a bondade.*

## AGRADECIMENTOS

*Quando iniciei esta jornada não sabia o que me esperava. Quis desistir por diversas vezes. Foram muitas as dificuldades no percurso, mas tive a felicidade de encontrar pessoas que me impulsionaram e pessoas que se fizeram imprescindíveis nesse processo. Quero compartilhar com vocês o mérito da conquista de chegar ao final do doutorado.*

*Agradeço a todos que colaboraram direta, indireta ou anonimamente para a realização deste trabalho e especialmente:*

*À Deus e a espiritualidade pela inspiração, saúde e sabedoria para chegar até aqui. À minha mãezinha Rita (in memoriam) que ainda que distante fisicamente, segurou minha mão e me guiou em toda caminhada. Obrigada por ter me mostrado que somos a força que nunca seca. Seremos sempre uma só. E ao meu paizinho Honório pelo amor incondicional em todos os momentos, obrigada pela demonstração de garra e força constantes, confiança e incentivo. Meu refúgio e porto seguro sempre!*

*Aos meus irmãos Tatiana Maia e Thales Maia, ao meu sobrinho, quase filho, Salomão Maia, e cunhada Cássia Torres, pela nossa união, por todo apoio e incentivo. A essa família que me estimula sempre a continuar, quando os momentos difíceis aparecem.*

*Às minhas Tias, Joana Darc e Dulcinéia Maia que sempre vibraram muito por esse dia e por toda força e preces para que eu não desistisse.*

*Ao meu amigo e parceiro Tiago que tanto me ouviu falar dessa tese e aguentou meu desespero sem saber o que fazer e principalmente à Karen Oliveira que não só me incentivou com palavras de apoio e idéias científicas, mas principalmente por não me deixar desistir.*

*A todos os meus amigos que de alguma forma estiveram sempre me motivando com palavras de apoio, incentivo e até mesmo através de sugestões: Breno Gustavo, Moisés Azevedo, Gabrielle Gruska, Vítor Costa, Tatiane Ricarto, Deyse Azevedo, Cuca Soares, Priscila Morais, Keyvianne Alexandre, Mario Godoy, Nadsa Cid, Cinthia Maia, Flávio Freitas, Elison Alexandre, Elder Ferro, Margitta Ellana, Pablo Gordiano, Daniele Braz, Paulo Maia, Ricardo Farias, Roseline Torres, Regina Célia e Pollyana.*

*À “Vida” por me ensinar que podemos mudar e nos tornar melhores a cada dia. Me mostrar o que é ter força de vontade e determinação.*

*À Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella por aceitar me orientar perante situação tão crítica e topar abraçar um projeto que teria apenas 18 meses para ser realizado.*

*Ao Prof. Dr. Rivelino Cavalcante pela co-orientação e contribuição científica.*

*Ao Prof. Dr. Renato Carreira da PUC-Rio e Prof. Dr. Marcos Nascimento do CNEN-Poços de Caldas e ao Dr. Renato Carrhá Leitão da EMBRAPA- CE que sem mesmo me conhecerem aceitaram me ajudar e contribuir tanto com esse trabalho.*

*Ao Prof. Dr. José Marcos Godoy por toda contribuição no início do projeto.*

*Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau, Prof. Dr. Paulo de Freitas Lima, Profa. Dra. Lidriana de Souza Pinheiro, Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira e suplente Profa. Dra. Regina Célia Barbosa de Oliveira*

*À Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR).*

***MEU SINCERO OBRIGADA!!***

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.*

*(Chico Xavier)*



## RESUMO

As lagoas são ecossistemas de suma importância no conjunto urbano e com o acelerado e desordenado processo de expansão urbana e crescimento industrial, estas áreas ficam mais suscetíveis ao uso e ocupação predatória. A lagoa de Parangaba é a maior lagoa em volume de água inserida na malha urbana de Fortaleza e vem sofrendo ao longo das últimas décadas diversos impactos ambientais. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar se a distribuição histórica de metais pesados e marcadores geoquímicos no sedimento da lagoa da Parangaba em Fortaleza - CE é função do padrão de uso e da ocupação do solo de sua bacia hidrográfica. Para tal, um testemunho sedimentar de 60 cm foi retirado do ponto central e mais profundo da lagoa de Parangaba e em seguida foi fracionado a cada 2 cm. Cada uma dessas frações, foi subdividida em alíquotas para análise de COT, radionuclídeos ( $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ ) para datação, análise de elementos-traço, HPAs, hidrocarbonetos alifáticos e esteróis. A geocronologia foi aplicada apenas às sete primeiras frações do testemunho e apresentaram datas variando de 1875 a 1995. Para os 10 elementos-traço considerados neste estudo apenas para Ni e Cu foi observado valores levemente superiores ao TEL estabelecido pela USEPA e o FE demonstra que apenas para os metais, Hg, Ni e Zn os sedimentos podem ser considerados levemente enriquecidos para amostras referentes aos últimos 100 anos.  $\Sigma 16\text{HPAs}$ , priorizados pela USEPA, não ultrapassou em nenhum momento os limites de efeito TEL e PEL. Foram utilizadas doze razões diagnósticas e a relação entre elas mostrou que para as cinco primeiras frações, existem fontes mistas, mas as fontes pirogênicas são preponderantes. Para os n-alcenos as razões diagnósticas empregadas sugerem a predominância de contribuição biogênica (plantas superiores) para todas as frações avaliadas. Com relação ao marcador fecal coprostanol, as razões diagnósticas e relações entre elas propõe uma forte tendência de fontes antrópicas para as amostras das cinco primeiras camadas do perfil. Todos os grupos de compostos analisados, estão presentes em baixas concentrações quando comparado a outros lagos e rios no Brasil e no mundo, possibilitando a classificação dos sedimentos da lagoa de Parangaba como um ambiente ainda com baixo nível de poluição. No entanto, demonstram um incremento nas concentrações das camadas mais superficiais, este aporte foi associado com fontes antrópicas, decorrentes da forma de uso e ocupação de sua bacia hidrográfica e entorno nas sessões relacionadas aos últimos 100 anos. Os resultados obtidos proporcionam um melhor entendimento da qualidade ambiental do da lagoa e servem como referência para tomada de decisões em casos futuros de incremento das atividades antrópicas.

**Palavras-chave:** Testemunho sedimentar, marcadores moleculares, geocronologia

## ABSTRACT

Lagoons are ecosystems of great importance in the urban complex and with the accelerated and disorderly process of urban expansion and industrial growth, these areas are more susceptible to the use and predatory occupation. The Parangaba lagoon is the largest lagoon in volume of water inserted in the urban mesh of Fortaleza and has suffered during the last decades several environmental impacts. In this context, this work aims to evaluate if the historical distribution of heavy metals and geochemical markers in the Parangaba lagoon in Fortaleza-CE is a function of the pattern of use and occupation of the soil of its watershed. To this purpose, a sedimentary record of 60 cm was taken from the central and deepest point of the Parangaba lagoon and fractionated every 2 cm. Each of these fractions was divided into aliquots for analysis of TOCs, radionuclides ( $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ ) for dating, trace elements analysis, geochemical markers of PAHs, aliphatic hydrocarbons and sterols. The geochronology was applied only to the first seven fractions of sedimentary record and they presented dates ranging from 1875 to 1995. For the 10 trace elements considered in this study only Ni and Cu presented values higher than the TEL established by the USEPA, and the FE shows that only to the metals Hg, Ni and Zn the sediments can be considered slightly enriched to the samples referring to the last 100 years.  $\Sigma 16\text{PAHs}$ , prioritized by USEPA, did not exceed the TEL and PEL effect levels at any time. Twelve diagnostic reasons were used and the relationship between them showed that there are mixed sources for the first five fractions, but the pyrogenic sources are preponderant. The diagnostic reasons used to indicate n-alkane sources suggest the predominance of biogenic contribution (higher plants) in all fractions evaluated. Regarding the fecal marker coprostanol, the diagnostic reasons and relations between them propose a strong tendency of anthropic sources for the samples of the first five layers of the profile. All groups of analyzed compounds are present in low concentrations when compared to other lakes and rivers in Brazil and in the world, allowing to classify the sediments of the Parangaba lagoon as an environment with a low level of pollution. However, they show an increase in the concentrations of the more superficial layers, this contribution was associated to the anthropic sources, due to the way of use and occupation of its watershed and surroundings in the sessions related to the last 100 years. The obtained results provide a better understanding of the lagoon's environmental quality and can be used as a reference for decision-making in future cases of increases of anthropic activities.

**Keywords:** Sedimentary records, molecular markers, Geochronology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Batimetria da Lagoa da Parangaba em setembro/2006.....	30
Figura 2: Fotografia aérea da lagoa da Parangaba ( <a href="http://fortaleza290anos.com.br">http://fortaleza290anos.com.br</a> ).....	31
Figura 3: Estação de trens da Parangaba em 1990.....	35
Figura 4: Estrada Fortaleza – Parangaba em 1932.....	36
Figura 5: Ilustração que mostra fotos aéreas em anos diferentes, realizadas em Julho de 1972 e Julho de 2010, exibindo a evolução do crescimento urbano na área de estudo e a expansão que a lagoa sofreu em aproximadamente quatro décadas (Fonte: OLIVEIRA, 2013).....	37
Figura 6: Detalhamento de entrada de efluentes para a lagoa da Parangaba (Adaptado de BARROS, 2010).....	39
Figura 7: Localização da área de estudo com destaque para ponto de coleta do testemunho sedimentar na lagoa da Parangaba em Fortaleza- CE (Fonte: O autor).....	42
Figura 8: Abertura do testemunho sedimentar com destaque para estratificação das camadas (Fonte: O autor).....	43
Figura 9: Separação das frações a cada 2 cm (esquerda), armazenamento em recipientes de alumínio para congelamento e posterior liofilização (direita superior) e alíquotas de cada fração separadas para determinação dos diferentes analitos de interesse.....	44
Figura 10: Correlação da profundidade corrigida (cm) pelo logaritmo natural de $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ para obtenção das idades das 7 primeiras frações do testemunho sedimentar.....	54
Figura 11: Perfil de distribuição da proporção de COT (%) em função da profundidade no testemunho coletado na lagoa da Parangaba.....	55
Figura 12: Distribuição individual dos metais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) ao longo do perfil sedimentar.....	60
Figura 13: Resultado da análise de agrupamento hierárquico de clusters (HCA), aplicado aos metais do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	63
Figura 14: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado aos metais do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	64
Figura 15: Distribuição do $\Sigma\text{HPAs}$ e $\Sigma 16\text{HPAs}$ nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	66
Figura 16: Distribuição individual dos 16 principais HPAs ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) no perfil sedimentar. As concentrações de Acenafteno e Acenaftileno estiveram abaixo do limite de quantificação do método ( $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ) em todas as frações analisadas.....	67

Figura 17: (Continuação) Distribuição individual dos 16 principais HPAs (ng.g-1) ao longo do perfil sedimentar. As concentrações de Acenafteno e Acenaftileno estiveram abaixo do limite de quantificação do método (0,5 ng.L-1) em todas as frações analisadas.....	68
Figura 18: Distribuição de somatórios e percentuais de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	75
Figura 19: Distribuição das razões diagnósticas de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	77
Figura 20: Gáficos entre razões envolvendo diferentes HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	81
Figura 21: Gáficos entre razões envolvendo diferentes HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	82
Figura 22: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado as razões diagnósticas de HPAs no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas.....	83
Figura 23: Distribuição das razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	89
Figura 24: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado as razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas.....	93
Figura 25: Distribuição individual dos Esteróis (ng.g-1) ao longo do perfil sedimentar.....	95
Figura 26: Distribuição das razões diagnósticas de Esteróis nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	98
Figura 27: Proporções [coprostanol / (coprostanol + colestanol)] e coprostanol / colesterol para as cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	101
Figura 28: Correlação entre coprostanol e dinosterol nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar.....	101
Figura 29: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado aos esteróis no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas.....	102
Figura 30: Linha cronológica com os principais eventos e informações de grande impacto ocorridos em períodos próximos, mas anteriores, aos períodos datados.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Esteróis utilizados em estudos ambientais.....	24
Tabela 2 - Principais índices de esteróis utilizados em estudos ambientais para detecção de áreas com contaminação fecal humana .....	25
Tabela 3 - Resultados da recuperação do padrão de referência.....	33
Tabela 4 - Resultados da abertura do padrão de referência NIST 2709-A e limites de quantificação para cada elemento-traço analisado.....	35
Tabela 5 - Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.....	37
Tabela 6 - Limites de detecção e de quantificação ( $\text{ng.L}^{-1}$ ), dos hidrocarbonetos contemplados pelo método.....	38
Tabela 7 - Condições cromatográficas para determinação de alifáticos.....	40
Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação de esteróis.....	41
Tabela 9 - Parâmetros para o cálculo das datas de sedimentação e datas de sedimentação das fatias do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba.....	54
Tabela 10 - Resultados de HPAs, ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), ao longo do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba. NA significa não analisado.....	57
Tabela 11- Concentrações de Elementos-traço ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) em amplitudes ou médias em sedimentos de lagoas no Brasil e em outras regiões do mundo.....	59
Tabela 12 - Valores de Fator de enriquecimento (FE) para cada metal analisado nas cinco primeiras frações do sedimento da lagoa da Parangaba.....	62
Tabela 13 - Concentrações de $\Sigma$ HPAs em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.....	65
Tabela 14 - Resultados de HPAs ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	69
Tabela 15 - Somatórios, percentuais e razões diagnósticas utilizadas nas determinações de fontes de HPAs nas cinco primeiras camadas (cm) do perfil sedimentar.....	73
Tabela 16 - Resultados de hidrocarbonetos alifáticos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	85

Tabela 17 - Somatórios ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), razões diagnósticas e IPC utilizados nas determinações de fontes de hidrocarbonetos Alifáticos no perfil sedimentar das cinco primeiras camadas (cm) da lagoa da Parangaba.....	88
Tabela 18 - Concentrações de $\Sigma$ n-alcenos em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.....	90
Tabela 19 - Resultados de esteróis ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	94
Tabela 20 - Concentrações de $\Sigma$ Esteróis em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.....	97
Tabela 21 - Somatórios e razões diagnósticas utilizados nas determinações de fontes de Esteróis nas amostras das cinco primeiras camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.....	98

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS E HIPÓTESE.....	19
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	20
3.1 Metais-traço.....	20
3.2 Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs).....	22
3.2.1 Esteróis .....	23
3.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos alifáticos.....	26
3.3 Estudos em testemunhos sedimentares.....	28
4. ÁREA DE TRABALHO .....	30
4.1 Aspectos gerais .....	30
4.2 Levantamento histórico: Uso e ocupação do solo e impactos ambientais.....	33
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
5.1 Levantamento histórico .....	41
5.2 Amostragem e pré-tratamento das amostras.....	41
5.3 Teor de umidade .....	44
5.4 Geocronologia com Ra <sup>226</sup> e Pb <sup>210</sup> .....	45
5.5 Carbono Orgânico Total (COT) .....	45
5.6 Elementos-traço.....	45
5.7 Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs).....	47
5.7.1 Extração e fracionamento .....	47
5.7.2 Identificação e quantificação de hidrocarbonetos aromáticos.....	48
5.7.3 Identificação e quantificação de hidrocarbonetos alifáticos.....	51
5.7.4 Identificação e quantificação de Esteróis .....	52
5.8 Tratamento estatístico dos dados .....	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1 Geocronologia .....	54
6.2 Carbono Orgânico Total (COT) .....	56
6.3 Elementos-traço.....	57
6.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) .....	65
6.5 Hidrocarbonetos alifáticos.....	85
6.6 Esteróis .....	94
6.7 Avaliação histórica dos resultados .....	104
7. CONCLUSÕES .....	108
8. REFERÊNCIAS .....	110





# 1. INTRODUÇÃO

O uso e ocupação das superfícies lacustres, em sua maioria, tem sido promovido de forma indiscriminada, desordenada e em alguns casos, desobedecendo a legislação ambiental. Este descontrole tem causado ou acelerado transformações importantes nos ambientes aquáticos, promovendo o assoreamento, poluição, contaminação, eutrofização, perda de biodiversidade, biomagnificação de contaminantes (AUDRY *et al.*, 2004), além de impedir os usos múltiplos de reservatórios.

O processo de contaminação, iniciado concomitantemente às primeiras atividades antrópicas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o surgimento da indústria e consequente aumento no consumo de energia e matéria prima. O impacto gerado, tanto pela exploração dos recursos naturais quanto pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente. A construção deste cenário motivou a preocupação de diversos setores da sociedade, que reconheceram a necessidade de ações para mitigar estes impactos (BIOND, 2010).

Sob esse aspecto, existe uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos nocivos que resultam na contaminação do solo, sedimento e água (CARNEIRO *et al.*, 2002; MATOS *et al.*, 2001). A preocupação com a conservação da qualidade da água e sedimentos dos mananciais tornou-se ainda maior nos últimos anos e a procura de mecanismos eficazes capazes de reduzir os impactos ambientais nesses sistemas tem sido considerada como uma das prioridades de pesquisa desse século (COTTA *et al.*, 2006). De acordo com a Norma Brasileira ABNT 10.703 (1989),

Contaminação é a introdução no meio ambiente (ar, água, solo) ou em alimentos, de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou radioativas, em concentrações nocivas ao homem, ou outros elementos que podem afetar a sua saúde. Poluição, segundo a mesma citada, é a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades humanas que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas, ou que afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente, e lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Os ambientes lacustres funcionam como elementos termorreguladores, influenciando diretamente no microclima e contribuindo assim para o equilíbrio ecológico da

região. A ocupação indevida, de suas margens, principalmente nas áreas mais próximas à lâmina d'água, consideradas áreas de risco, interferem diretamente na questão sanitária das comunidades que dela usufrui. Quanto aos aspectos biológicos, as lagoas constituem fonte de proteína animal para as populações carentes, que utilizam a pesca artesanal para sua sobrevivência. Peixes, moluscos e crustáceos são capturados nos diversos sistemas lênticos dos centros urbanos (VASCONCELOS & QUEIROZ FILHO, 2002).

As consequências do mau uso e ocupação dos ambientes lacustres vão desde o comprometimento da beleza cênica até mesmo da qualidade ecológica desempenhada pelas lagoas. Os sedimentos lacustres são constituídos de partículas de grande variedade em sua forma geométrica, tamanho e composição química. Essas partículas são provenientes principalmente do transporte atmosférico seco e úmido e do escoamento urbano, ficando depositadas no fundo dos corpos hídricos. Devido a integrarem informações locais e regionais, os sedimentos lacustres são considerados como a memória da bacia de drenagem na qual o sistema aquático está inserido (MARGALEF, 1983).

Desse modo, constituem verdadeiros arquivos de informações de natureza química, biológica e física (biogeoquímica), com camadas de deposição temporal e seqüencialmente acumuladas (MOZETO, 2006), sendo, frequentemente, usados como ecossistemas sentinela (CARPENTER e COTTINGHAM, 1997).

Além de acumuladores, os sedimentos podem atuar como fonte de nutrientes e poluentes para a coluna d'água devido a vários processos, como difusão, ressuspensão, bioturbação, dragagem, entre outros (AUDRY *et al.*, 2004). Assim, estudos de sedimentos poluídos ganharam notoriedade e constituem objetos centrais de projetos ambientais que passaram a envolver, órgãos governamentais de gerenciamento ambiental e a preocupar legisladores (MOZETO, 2004; COTTA *et al.*, 2006). A poluição de sedimentos é reconhecida como um grave problema limnológico, que deve ser resolvido em função do efetivo gerenciamento global de recursos hídricos (PARDOS *et al.*, 2004).

As atividades humanas podem liberar uma grande quantidade de metais-traço para o ambiente, que podem ser lançados diretamente nos corpos d'água costeiros associados aos esgotos urbanos, a atividades de navegação e até mesmo por transporte aéreo. A introdução de poluentes nos ambientes aquáticos pode destruir o seu equilíbrio natural e até mesmo causar a exposição de populações humanas a riscos de saúde, pela ingestão de organismos contaminados (FERNANDES *et al.*, 1994).

No ambiente lagunar, os metais-traço podem ocorrer sob diferentes formas: ligados ao material em suspensão, dissolvidos na coluna d'água, ligados ao sedimento de fundo e

dissolvidos na água intersticial dos sedimentos. (CALMANO & FORSTNER, 1983). De acordo com Esteves (1998), dentre os sistemas aquáticos continentais, os lagos, devido as suas características deposicionais, são os reservatórios potenciais destes elementos, podendo em determinadas áreas atingir níveis de contaminação bastante elevados, provocando sérios riscos à integridade destes ecossistemas e às populações que se utilizaram de seus recursos.

O despejo de esgoto para os ecossistemas aquáticos, que é uma das principais vias de contaminação pontual para os lagos urbanos, tem sido rastreado em todo o mundo, em grande parte pela utilização de marcadores moleculares antropogênicos, particularmente coprostanol ou outros esteróis fecais (MARTINS *et al*, 2014; LEEMING *et al*, 2014; BIACHE E PHILP, 2013; WANG *et al.*, 2010; CARREIRA *et al.*, 2004; BULL. *et al*, 2002; MUDGE *et al.*, 1999). Coprostanol é um marcador específico de esgoto por ser produzido no aparelho digestivo de seres humanos e vertebrados superiores, por meio da redução microbiana do colesterol (MCCALLEY *et al.*, 1981).

Outro tipo de contaminante bastante utilizado na avaliação de sedimentos são os HPAs. Razões de HPAs ao longo de perfis de sedimento datados têm sido empregadas em vários trabalhos como norteadores do tipo de aporte de HPA aos ecossistemas aquáticos, ou seja, petrogênicos, quando as fontes são majoritariamente devidas ao derramamento de petróleo ou derivados, e pirogênicas, quando o aporte de HPA deriva da queima incompleta de materiais orgânicos, em especial de combustíveis fósseis (GRIMALT *et al.*, 2004; Frignani *et al.*, 2003; MCREADY *et al.*, 2000).

## 2. OBJETIVOS E HIPÓTESE

Diante do exposto, pretendeu-se neste estudo verificar a hipótese de que a distribuição histórica de contaminantes metais pesados e marcadores geoquímicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e esteroides fecais) no sedimento da lagoa da Parangaba em Fortaleza-CE é função do padrão de uso e da ocupação do solo de sua bacia hidrográfica e entorno.

Com base na hipótese acima, os seguintes objetivos são propostos:

- Realizar a geocronologia das frações do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba.
- Caracterizar e quantificar a composição das frações do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba em Fortaleza, através da análise de COT, elementos traços (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) e compostos orgânicos (HPAs, *n*-alcanos e esteróis fecais).
- Relacionar as componentes químicas das frações sedimentares com a geocronologia e com o levantamento histórico do uso e ocupação da região no último século.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

#### 3.1 Metais-traço

Os metais-traço, estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e a sua atuação em diversas matrizes ambientais merece destaque, principalmente por não serem degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, alguns podem ser bioacumulados e até mesmo biomagnificados ao longo da cadeia trófica. Nos sedimentos particularmente, os metais podem ficar mobilizados por longos períodos e dependendo das condições físico-químicas aos quais podem ser submetidos, esses metais podem ser remobilizados, saindo do sedimento para a coluna d'água. Portanto, representam ameaça potencial à biodiversidade bem como aos ecossistemas (COTTA *et al* 2006).

Os metais chegam aos ambientes lacustres naturalmente através de diversas fontes, principalmente através do escoamento superficial e do fluxo subterrâneo da água. Em áreas pouco degradadas, os elementos-traço ocorrem como constituintes em minerais estáveis, provenientes da formação litológica da bacia de drenagem e geralmente são transportados e acumulados em associação com as partículas em suspensão liberados pela erosão das rochas. A distribuição espacial de metais em sedimentos destes corpos d'água deverá ser influenciada principalmente pelas características geológicas e pedológicas locais. (SMOL, 2008)

As contribuições antropogênicas de metais para os ecossistemas lacustres são principalmente através da deposição seca e/ou úmida após seu lançamento na atmosfera, seja como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas em material particulado em suspensão diretamente sobre os corpos d'água ou carregados pelo escoamento superficial (BAIRD 2002). Essas partículas são lançadas no ambiente atmosférico por meio das atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis, a mineração e variados processos industriais. (SARKAR *et al* 2004; SMOL, 2008). De acordo com BAIRD, (2002), cerca de 50% dos metais pesados que entram nos grandes lagos são depositados a partir da atmosfera, sendo esta fonte de particular preocupação, uma vez que pode provocar contaminação em larga escala, devido as correntes de ar que podem levar contaminantes a centenas de quilômetros distantes de sua fonte. (SMOL, 2008). Esgotos domésticos e industriais, disposição inadequada de lixo e o escoamento urbano, também contribuem com grandes quantidades de metais para o ambiente. Para Novotny, (1995),

em bacias altamente urbanizadas, o escoamento superficial parece ser a fonte mais significativa de metais pesados aos ecossistemas aquáticos.

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos são representados pelos materiais detríticos depositados no fundo dos corpos de água, denominados sedimentos de fundo, e pelos materiais insolúveis em suspensão, denominados materiais particulados. Além disso, conforme mencionado tem sido demonstrado que os sedimentos são excelentes reservatórios ou fontes de metais. Assim, no ambiente aquático, os metais estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos aquáticos. A troca entre estas fases é dinâmica e varia de um ecossistema para outro. O tempo de residência dos metais nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização (BAIRD, 2002).

Uma vez na coluna d'água, os íons metálicos tendem a se adsorver em partículas finas e em material orgânico com alta superfície específica (FORSTNER; WITTMANN, 1981), sendo posteriormente carregados por estas partículas e depositados em perfis sedimentares. Desta forma, sedimentos frequentemente apresentam concentrações de metais com várias ordens de grandeza maiores que a coluna d'água. (ROGNERUD; FIJELD, 2001).

Os metais retidos nos sedimentos de fundo, sejam na forma precipitada ou complexada, geralmente estão associados a fração granulométrica fina, inferior a 63  $\mu\text{m}$  (FORSTNER; WITTMANN, 1983), em decorrência da grande área superficial destas partículas. Esta fração corresponde ao material de granulometria mais fina, mostrando uma grande interação na superfície do mesmo. Na fração acima de 63  $\mu\text{m}$ , que é considerada essencialmente areia, nota-se que o conteúdo de metais decresce linearmente (WETZEL, 1983; FÖRSTNER; WITTMANN, 1981 e GATTI, 1997).

A mobilidade dos metais-traço é definida pela facilidade que eles possuem para se mover em um determinado ambiente. É controlada por processos químicos e bioquímicos. As características físico-químicas das soluções como pH, Eh (potencial redox), capacidade de troca catiônica (CTC), tamanho das partículas, matéria orgânica, presença de óxidos e hidróxidos, sulfetos, carbonatos, argilas, e a própria espécie química do metal influenciam sua disponibilidade nos sedimentos. O pH se destaca como o mais importante, uma vez que interfere direta ou indiretamente em todos os fatores citados. De maneira geral, o aumento do pH reduz a disponibilidade desses constituintes para o curso d'água (CARVALHO, 1995). Em ambientes anaeróbios, os sulfetos praticamente governam a especiação, biodisponibilidade e toxicidade

dos metais. Desse modo, mesmo em ambientes muito impactados por efluentes domésticos e industriais, não será verificada uma toxicidade relativa a metais, se a concentração de sulfetos for bastante elevada (MOZETO, *et al*, 2006; SCHEFFER *et al*, 2007 e MARCUSSEN, *et al*, 2008), entretanto alterações que promovam sua oxigenação podem disponibiliza-los à coluna d'água e/ou organismos presentes.

É crescente a necessidade de se estabelecer, como os ambientes aquáticos respondem às mudanças no uso e ocupação das terras pertencentes as suas bacias de drenagem e ao desenvolvimento das diversas atividades antrópicas, que geralmente, contribui para o aumento significativo das concentrações de metais-traço na coluna d'água e no sedimento. No Brasil, a expansão populacional nas cidades, a urbanização e o desenvolvimento próximo às regiões de lagos e lagoas, aumenta, consideravelmente, a influência do homem e coloca em risco o desenvolvimento sustentável desses ambientes (CARNEIRO *et al.*, 2002).

Os sedimentos, devido a sua capacidade de acúmulo e de remobilização de espécies, têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais. Pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação (PEREIRA *et al*, 1998). Assim sendo, a determinação de metais-traço em sedimentos permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos.

### **3.2 Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs)**

Dentre os COHs, os semi-voláteis (COSVs), são amplamente estudados como marcadores moleculares, tanto no Brasil e no mundo. E dentre estes, os HPAs são os que apresentam uma maior concentração de estudos (HIJOSA-VALSERO *et al*, 2016; MURI E WAKEHAM 2009; WAKEHAM *et al*, 1979, ), porém, outro grupo também estudado desde a década de 1960 são os esteróis fecais (TAKADA *et al*, 1998), por apresentarem resultados satisfatórios na determinação da origem de matéria orgânica (CARREIRA *et al.*, 2009; WATERSON; CANUEL, 2008), bem como na detecção de aporte de esgotos em ambientes aquáticos (MARTINS *et al.*, 2008a; SHAH *et al.*, 2007). Contudo, estudos com esses marcadores moleculares, em específico, ainda são escassos no Brasil (CARREIRA *et al.*, 2009).

### 3.2.1 Esteróis

Os esteróis são compostos orgânicos que apresentam um esqueleto carbônico constituído de 17 a 30 átomos de carbono e sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura. São pertencentes à classe dos triterpanóides tetracíclicos, e são biossintetizados em uma grande variedade estrutural, o que faz com que a sua utilização como marcador molecular no estudo da origem e transformações diagenéticas da matéria orgânica sedimentar, seja possível (VOLKMAN, 1992).

Os esteróis são classificados como bons marcadores moleculares, assim como os álcoois e cetonas, por apresentarem especificidade com a fonte, resistência à ação microbiana e possível quantificação em baixas concentrações (CANUEL, 2001; SALIOT *et al.*, 1991) A resistência dos esteróis à degradação bacteriana é discutida em diversos trabalhos (TAYLOR *et al* 1981, CANUEL *et al* 1996, SUNDIN *et al* 1999) que em síntese retratam uma degradação mais efetiva na coluna d'água (MARTY *et al*, 1996) do que nos sedimentos, bem como sob condições oxidantes (SUN *et al*, 1998) e uma maior facilidade ao serem degradados na presença de nitrato em detrimento do sulfato (TAYLOR *et al*, 1981)

A abundância e/ou razão entre os diferentes esteróis tem sido amplamente utilizado para indicar a origem da matéria orgânica (MO), seja natural ou antrópica, autóctone ou alóctone (WATERSON; CANUEL, 2008; JAFFÉ *et al.*, 2006 e VOLKMAN *et al.*, 1998). Possibilitando a indicação quando esta (MO) provem de esgotos domésticos (BEZERRA, 2013; VANE *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2007; FATTORE *et al.*, 1996).

Na Tabela 1 são apresentados alguns esteróis utilizados em estudos ambientais tanto como marcadores moleculares de entrada de matéria orgânica natural como antrópica.



Tabela 1- Esteróis utilizados em estudos ambientais.

NOME USUAL	NOME OFICIAL (IUPAC)	Nº DE CARBONO	INFORMAÇÃO AMBIENTAL
Coprostanol	5 $\beta$ -colestan-3 $\beta$ -ol	27	Esgoto doméstico
Colesterol	Colest-5-em-3 $\beta$ -ol	27	Fito e zooplâncton
Colestanol	5 $\alpha$ -colestan-3 $\beta$ -ol	27	Diatomáceas; redução química do colesterol
Colestanona	5 $\alpha$ -colestan-3-one	27	Redução química do colesterol
Campesterol	5-colesten-24-metil-3- $\beta$ -ol	28	Plantas superiores; diatomáceas; clorofíceas
Estigmasterol	24-etilcolest-5,22(E)-dien-3- $\beta$ -ol	29	Plantas superiores/ fitoplâncton
Estigmastanol	24-etilcolest-5,22(E)-en-3- $\beta$ -ol	29	Formado pela hidrogenação bacteriana de esteróis
$\beta$ -sitosterol	24-etilcolest-5-en-3- $\beta$ -ol	29	Plantas superiores/ fitoplâncton

**Fontes:** SALIOT (1994); VOLKMAN *et al.* (1998).

Trabalhos realizados no Brasil sugerem que a geoquímica dos esteróis fecais pode ser afetada pela elevada atividade microbiana em altas temperaturas e, desta forma, os índices de contaminação fecal definidos para regiões temperadas devem ser aplicados com cautela em regiões tropicais (TAKADA *et al.*, 1998; GRIMALT *et al.*, 1990).

Os esteróis naturais: colesterol, colestanol,  $\beta$ -sitosterol, estigmasterol, campesterol e dinosterol, podem ser encontrados em sedimentos não contaminados por esgoto doméstico, (VENKATESAN, 1988). Em locais contaminados, além desses compostos, também são encontrados o coprostanol e o epicoprostanol. Estes compostos, chamados esteróis fecais, são os mais citados em estudos da contaminação por esgoto doméstico (BEZERRA, 2013; ARAUJO, *et al.*, 2011; CARREIRA *et al.*, 2004) usados como método alternativo ao invés dos indicadores microbiológicos da contaminação fecal. (COSTA; CARREIRA, 2005)

O coprostanol é um esterol fecal produzido no sistema digestivo de mamíferos pela redução bacteriana do colesterol (COSTA; CARREIRA, 2005). Este esterol prevalece nas fezes humanas (40 a 60 % dos esteróis totais) (BROWN; WADE, 1984; LEEMING *et al.*, 1996),

sendo amplamente utilizado em estudos da contaminação por esgoto doméstico. Porém, não existe um consenso sobre uma concentração de coprostanol que determine uma contaminação fecal, por isso é necessária a determinação de intermediários da redução do colesterol em coprostanol (coprostanona, colestanona e colestanol) para o uso de índices derivados da relação entre a concentração de coprostanol e de outros compostos estruturalmente relacionados (CARREIRA *et al.*, 2001; GRIMALT *et al.*, 1990; TAKADA *et al.*, 1998) Tais valores obtidos nestas relações tendem a distinguir as fontes dos esteróis e estimar o grau de contaminação da área estudada, como indicado na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais índices de esteróis utilizados em estudos ambientais para detecção de áreas com contaminação fecal humana.

ÍNDICES	INDICATIVO	ÁREA CONTAMINADA	ÁREA NÃO CONTAMINADA	REF
<b>COP/(COP + COLESTAN)</b>	Contaminação fecal humana	> 0,7	< 0,3	Grimalt <i>et al.</i> , 1990
<b>COP/COL</b>	Contaminação fecal humana	> 1,0	< 1,0	Takada <i>et al.</i> , 1998; Mudge <i>et al.</i> , 1990
<b>COP/COLESTAN</b>	Contaminação fecal humana	> 0,5	< 0,3	Shah <i>et al.</i> , 2007
<b>COP/(COLESTAN + COL)</b>	Contaminação fecal humana	> 0,2	< 0,15	Chan <i>et al.</i> , 1998

Legenda: COP (coprostanol); COLESTAN (colestanol); COL (colesterol).

**Fonte:** GRIMALT *et al.*, 1990; TAKADA *et al.*, 1998; MUDGE *et al.*, 1990 ; SHAH *et al.*, 2007; CHAN *et al.*, 1998 apud BEZERRA, (2013).

No Brasil, os estudos com esteróis fecais na avaliação da contaminação fecal em corpos hídricos são ainda relativamente recentes, sendo a grande maioria deles relativos às regiões estuarinas e costeiras principalmente no sul-sudeste do país (CARREIRA *et al.*, 2009; MunIZ *et al.*, 2006; COSTA E CARREIRA, 2005; CARREIRA, 2004; MATER *et al.*, 2004; CARREIRA, 2001).

### 3.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos alifáticos.

Também conhecidos como "polinucleares", os HPAs, são moléculas orgânicas que possuem entre dois e sete anéis aromáticos condensados ou fundidos. E têm recebido atenção especial em amostras ambientais de sedimento e biota devido à sua ação tóxica prejudicial para o ambiente (HIJOSA-VALSERO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015; BAUMARD *et al.*, 1998; WITT, 1995; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993; NEFF, 1979).

Alguns HPAs de alto peso molecular, de 4 a 6 anéis (pireno, fluoranteno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)pireno e criseno) são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, enquanto que os de baixo peso molecular, de 2 a 3 anéis, (antraceno, acenafteno, fluoreno, naftaleno e fenantreno) têm uma toxicidade aguda significativa (NEFF, 1979; WITT, 1995). Esses anéis aromáticos são ligados por átomos de carbono e hidrogênio, às vezes apresentando elementos como S, N e O em sua estrutura. Suas propriedades (químicas e físico-químicas) são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas ligações conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (COSTA; CARREIRA, 2005).

Devido a seu caráter altamente hidrofóbico e à alta estabilidade dessas moléculas, os HPAs tendem a se acumular no sedimento ao entrarem em um sistema aquático (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993), fornecendo uma fonte contínua de contaminação para a coluna d'água e à biota aquática (TOMASZEWSKI *et al.*, 2006). Assim, sedimentos lacustres são bons compartimentos ambientais para registrar o histórico da poluição gerada por este tipo de moléculas.

Alguns HPAs ocorrem naturalmente em minerais (e.g. coroneno) e outros (e.g. perileno) são sintetizados por organismos, como bactérias, algas e fungos. Os aportes HPAs provenientes de processos naturais são geralmente baixos quando comparados com aqueles provenientes de fontes antropogênicas (WITT, 1995). As principais fontes naturais são as queimadas florestais espontâneas (JENKINS *et al.*, 1996) e emissões vulcânicas (Bourotte *et al.*, 2005).

As principais fontes antropogênicas de HPAs ao meio ambiente incluem a combustão incompleta de combustíveis fósseis (gasolina e em especial diesel), queimadas florestais, entrada direta (acidental) de óleo mineral, processos de gaseificação e liquefação de carvão mineral, a superfície de alimentos chamuscados ou queimados, a fumaça da queima de

madeira ou carvão, o alcatrão da fumaça de cigarro, incineração de lixo, produção de coque, carvão, piche, asfalto, o craqueamento do petróleo e outros processos de combustão, nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos a CO ou CO<sub>2</sub> (MCREADY, *et al.*, 2000; SCHWARZENBACH, *et al.*, 1993).

O aumento da população, do desenvolvimento industrial, da taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas, tem causado um crescente aumento do uso de combustíveis fósseis e conseqüentemente, aumento da emissão de HPAs para a atmosfera. A USEPA (United States Environmental Protection Agency) e a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), em 1997, divulgaram uma lista, conhecida como CERCLA Priorit List (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), de substâncias potencialmente tóxicas para os organismos aquáticos e para os seres humanos. A partir dessa lista, a USEPA passou a priorizar 16 HPAs em seus estudos. Desde 2005, os HPAs ocupam o 7º lugar na lista, sendo que benzo[a]pireno e benzo[b]fluoreno são os mais importantes por seus efeitos na saúde.

Os hidrocarbonetos alifáticos também são compostos utilizados como marcadores orgânicos, pois geralmente são fortes registros da origem da matéria orgânica, devido a sua baixa suscetibilidade à degradação microbiana (MEYERS, 2003). Em sistemas lacustres, as principais fontes de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos são:

Autóctone: Composição hidrocarbônica de algas e fotossintéticas, que são dominadas pelo *n*-C<sub>17</sub> (BLUMER *et al.*, 1971; GIGER *et al.*, 1980; CRANWELL *et al.*, 1987). As taxas de paleoprodutividade lacustre são evidenciadas pela abundância deste composto (MEYERS, 2003). A produção de matéria orgânica em alguns ambientes é dominada por macrófitas aquáticas flutuantes e /ou submersas e a distribuição de *n*-alcanos nestas plantas é comumente dominada por *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>23</sub> ou *n*-C<sub>25</sub> (FIKEN *et al.*, 2000).

Alóctone: Contribuições de hidrocarbonetos oriundos de plantas vasculares terrestres, que contém grandes proporções de *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> e *n*-C<sub>31</sub> na cera que as revestem (CRANWELL *et al.*, 1987; TENZER *et al.*, 1999 e MEYERS, 2003). A abundância destes compostos reflete a quantidade de matéria orgânica transportada para o ambiente lacustre proveniente das áreas adjacentes (MEYERS, 2003). Segundo Cranwell (1973) apud Meyers (2003), quando há predomínio de gramíneas na bacia de drenagem, o *n*-alcano que domina no sedimento é o C<sub>31</sub>, ao contrário de bacias de drenagem dominadas por árvores, onde os principais *n*-alcanos encontrados no sedimento são o C<sub>27</sub> e C<sub>31</sub>.

Resíduos de petróleo: comuns em sedimentos lacustres de áreas urbanas e suburbanas. Hidrocarbonetos de origem de petróleo podem ser distinguidos de hidrocarbonetos de origem biológica por duas características (BOUBONIERE; MEYERS, 1996): (I) ausência do encadeamento ímpar de carbonos característico de hidrocarbonetos de origem biológica, (II) presença de amplitude molecular bastante diversificada.

### 3.3 Estudos em testemunhos sedimentares

A fim de restaurar um ambiente aquático degradado e promover a melhoria da qualidade de suas águas é fundamental que se tenha acesso às condições pretéritas aos distúrbios que o ambiente esteve sujeito (VILACLARA *et al.*, 1997). Tal informação possibilita inserir o cenário atual de poluição em um contexto histórico, subsidiando, assim, a identificação de padrões na escala temporal e a realização de prognósticos (OWENS; WALLING, 2003). Entretanto, estudos de longas séries temporais são raros, apesar de serem amplamente aceitos como essenciais para o entendimento das variações ambientais e para o manejo de ecossistemas, bem como por evitar uma visão reducionista da natureza, normalmente incapaz de perceber a complexidade dos problemas ambientais no tempo e espaço (SMOL, 1992; BATTARBEE, 2005).

Na ausência de registros documentais de duração adequada, estudos estratigráficos podem contribuir com o levantamento de valores de referência, ou naturais de elementos (e.g. nutrientes, metais pesados, compostos orgânicos), imprescindíveis na avaliação do nível de poluição atual dos sedimentos de um ecossistema lacustre (NASCIMENTO; MOZETO, 2008). Ainda, podem auxiliar a traçar alvos realistas para remediação (OWENS; WALLING, 2003).

Associado ao estudo estratigráfico de contaminantes pode-se realizar a geocronologia das camadas dos perfis extratigráficos, essa geocronologia (datação) é realizada através do método com  $^{210}\text{Pb}$  e é uma ferramenta importante quando se tem como objetivo levantar dados progressos ao impacto antrópico da produção industrial, agrícola e doméstica. Com o auxílio da geocronologia podem ser observados os perfis de concentração da distribuição de contaminantes com o conhecimento da época em que cada camada foi sedimentada e, assim, tentar correlacioná-las com eventos históricos, climáticos e de usos e ocupação da terra (GALE *et al.* 1995; GATTI, 1997; GATTI *et al.*, 1999; CAZOTTI, 2006).

Desta forma, o levantamento do registro histórico da deposição de contaminantes em sedimentos pode suprir as lacunas deixadas pela escassez de estudos de longa série

temporal. E, assim, auxiliar o gerenciamento de bacias hidrográficas, visando à garantia da quantidade e qualidade da água para o consumo humano, bem como para conservação (ou manutenção) da biota aquática.

## 4. ÁREA DE TRABALHO

### 4.1 Aspectos gerais

Inserida na malha urbana de Fortaleza, a lagoa da Parangaba, apesar de considerada Área de Proteção Permanente (APP), vem sofrendo ao longo das últimas décadas diversos impactos negativos oriundos de processos de urbanização mal planejados, desmatamentos, queimadas, destinação inadequada de resíduos sólidos em suas margens e depredação, o mais agravante são os despejos direto de efluentes na lâmina d'água. Consequência direta da falta de saneamento adequado que supra as necessidades populacionais cada vez maiores, resultante da crescente e acelerada explosão urbana de Fortaleza.

A lagoa dá nome ao bairro da Parangaba e é a maior lagoa em volume de água de Fortaleza, com 1.190.000 m<sup>3</sup> de água, 4.070 m<sup>2</sup> de espelho d'água, 2.700 m de perímetro, profundidade média de 2,77 m e máxima de 4,92 m (Figuras 4 e 5) (SEMAN, 2007).

Figura 1: Batimetria da Lagoa da Parangaba em Setembro/2006. (Fonte: SEMAN, 2007).

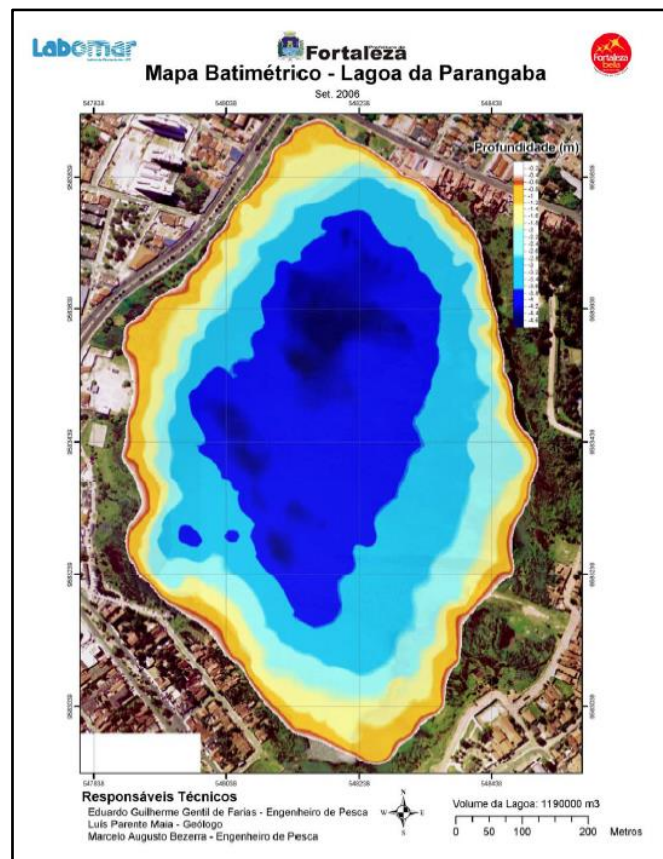




Figura 2: Fotografia aérea da lagoa da Parangaba (<http://fortaleza290anos.com.br>)





A lagoa da Parangaba está inserida na Bacia Hidrográfica do Maranguapinho, que apresenta um domínio de tabuleiros que representam as feições típicas do sítio urbano da Região Metropolitana de Fortaleza, compostos por sedimentos Plio-Quaternários da Formação Barreiras que estão sobre o embasamento cristalino. (CPRM, 1995). O rio Maranguapinho conflui com o Rio Ceará pouco antes do encontro com o mar compartilhando, portanto, da mesma foz. Apresenta suas nascentes na Serra de Maranguape e percorre uma extensão de 42 km. Os elementos principais do rio Maranguapinho são caracterizados por 9 afluentes, 5 açudes e 9 lagoas, além de alguns mananciais menos expressivos e sem denominação oficial. Entre os principais elementos drenantes desta bacia estão riachos e córregos, Lagoa da Parangaba, Açude João Lopes e Lagoa Mondubim e o açude da Agronomia, ou Santo Anastácio (OLIVEIRA, 2013).

A cobertura vegetal em torno da Lagoa da Parangaba é composta pela Mata Ciliar Lacustre de Tabuleiro Pré-Litorâneo que anteriormente ocupou largos trechos na Bacia Hidrográfica do Maranguapinho, presentes em diversos sítios localizados na Região Metropolitana de Fortaleza, porém ao longo dos anos vem ocorrendo a degradação decorrente através de algumas edificações construídas nas margens da lagoa, perdendo a identidade de mata ciliar, nessa circunstância ocorre uma transição da cobertura vegetal nativa, que resulta das interferências humanas. Existem áreas de vegetação original, afetadas pelo homem, onde ocorreu um replantio de uma vegetação não nativa modificando o meio natural. Também são observadas áreas onde já não existe cobertura vegetal e resultaram do intenso desmatamento provocado pelo crescimento urbano e imobiliário, e nessas áreas estão às pistas e avenidas, casas e edifícios. Do ponto de vista ecológico, a cobertura vegetal desempenha um papel de grande importância na Lagoa da Parangaba, como protetora dos processos erosivos do solo, componente amenizador do clima, da qualidade do ar, fonte potencial de paisagismo, de habitats e nichos ecológicos para diversas espécies. Em função de certo nível de conservação existente na fauna da Lagoa da Parangaba, estão presentes mamíferos, aves, peixes, répteis e anfíbios, destacando-se as aves e os peixes como as de maior abundância (OLIVEIRA, 2013).

Os solos originais encontram-se degradados devido à expansão urbana, sendo difícil estabelecer classificação. Há uma predominância de solo aluvial eutrófico, marcados por associações predominantemente argilosas de coloração creme a cinza-escuro; a tonalidade escura pode ser proveniente da grande acumulação de matéria orgânica, comuns em áreas localizadas próximas à lagoa (OLIVEIRA, 2013).

## 4.2 Levantamento histórico: Uso e ocupação do solo e impactos ambientais

Entender a dinâmica espacial do entorno da Lagoa da Parangaba, bem como de sua planície flúvio-lacustre, na atualidade, requer não só identificar os processos hoje atuantes nessa paisagem, mas também resgatar fatos pretéritos buscando entender como se deu sua apropriação e transformação ao longo do tempo e que resultaram na atual configuração espacial. Nesse sentido, buscou-se não um relato histórico linear da área estudada, mas resgatar fatos importantes que contribuíram para a ocorrência de transformações nos padrões de apropriação que refletiram em usos e ocupações distintos ao longo do processo histórico da planície flúvio-lacustre da Lagoa da Parangaba, e sua relação com a própria história da cidade de Fortaleza.

Alguns relatos históricos apontam que a história do bairro Parangaba é tão antiga quanto a própria história da cidade de Fortaleza, como podemos observar nos fatos históricos destacados abaixo em ordem cronológica.

### CRONOLOGIA DO BAIRRO DA PARANGABA – FORTALEZA-CE

1612 – Padres Jesuítas, vindo de Pernambuco fundaram quatro pequenas aldeias (Vilas): Caucaia (Soure), Paupina (Mecejana), Pitaguary e Arronches (Parangaba)

1833 - Resolução do Conselho Provincial extingue a Vila de Arronches.

1835 - Pela lei provincial nº 16, o território da antiga Vila Nova de Arronches é anexado ao de Fortaleza.

1873 - Inauguração da Estação Ferroviária de Arronches, com linha entre Fortaleza e Arronches com extensão de 7km.

1876 - Pela lei provincial nº 1.728 foi novamente criada a freguesia de Porangaba, hoje Parangaba, antiga Arronches.

1888 - Inaugura-se a Vila de Porangaba, pela lei provincial nº 2.097.

1894 - Fundada a Companhia Ferro-Carril de Arronches (Porangaba), por uma sociedade anônima que depois passou para a firma Gondim & Filhos (linha partia da Parangaba até o final da linha do Benfica)

1921 - Pela Lei nº 1913, o município da Parangaba, é anexado ao de Fortaleza, transformando-se em distrito e levando consigo o distrito de Barro Vermelho (hoje Antônio Bezerra).

1926 - Fortaleza tinha uma população de 107.984 habitantes, sendo 83.973 em Fortaleza, 12.911 em Parangaba e 11.100 em Messejana.

1927 - Inaugurada a Estação Telefônica da Parangaba.

1930 - Inauguração da estrada de concreto entre Fortaleza e Parangaba. Trata-se da hoje Avenida João Pessoa.

1941 - Inaugura-se o Ramal Ferroviário do Mucuripe, partindo da Parangaba.

1973 - Inaugurado o Hospital Menino-Jesus, em Parangaba.

1977 - Inicia-se em Fortaleza, o funcionamento das linhas de ônibus interbairros, Antônio Pompeu-Montese, Parangaba-Antônio Bezerra, Antônio Bezerra-Aldeota e Parangaba-Mucuripe.

1981 - Inaugurada a Área de Lazer Tenente-Coronel Alfredo Weyne, em Parangaba, localizada ao lado da lagoa da Parangaba, onde hoje realiza-se a feira semanal dos pássaros.

1987 - A prefeita Maria Luísa Fontenele assina a Lei n. 6.201 tombando os espelhos de água da Lagoa de Messejana e da Lagoa da Parangaba.

1991 - O censo oficial da Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, de 1991, mostra que Fortaleza contava com 1.768.637 habitantes assim divididos: Fortaleza, 744.600 e Parangaba, 268.080.

1993 - Inauguração do Terminal de Integração de Transportes Parangaba-Lagoa (Terminal da Parangaba e Terminal da Lagoa).

Portal de história do Ceará, <http://portal.ceara.pro.br/>, acessado em 05/11/2016

A estação ferroviária de Arronches foi o marco inicial do desenvolvimento do bairro Parangaba, pois por estar situada próximo ao antigo caminho de Arronches (hoje, avenida João Pessoa), que era um ponto de convergência de estradas que se dirigiam às serras de Pacatuba, Maranguape e Baturité, a estação assumiu o papel de coletar parte da produção dos “roçados” de Fortaleza fortalecendo o comércio de couro, farinha e gado na área (Figura 6) (BARROS, 2010).

Figura 3: Estação de trens da Parangaba em 1900 (Fonte: Arquivo Nirez - cedido)



A estrada Fortaleza-Parangaba (Avenida João Pessoa) (Figura 7), era a única via de ligação entre o centro de Fortaleza e Parangaba. As pessoas que moravam mais distantes da área central, após os bondes fecharem no início do século XX, passaram a depender exclusivamente do ônibus que trafegava por essa estrada. Apenas em 77, iniciou-se o funcionamento das linhas de ônibus interbairros, Antônio Pompeu-Montese, Parangaba-Antônio Bezerra, Antônio Bezerra-Aldeota e Parangaba-Mucuripe (BARROS, 2010).

Figura 4: Estrada Fortaleza – Parangaba em 1932 (Fonte: Arquivo Nirez - cedido)



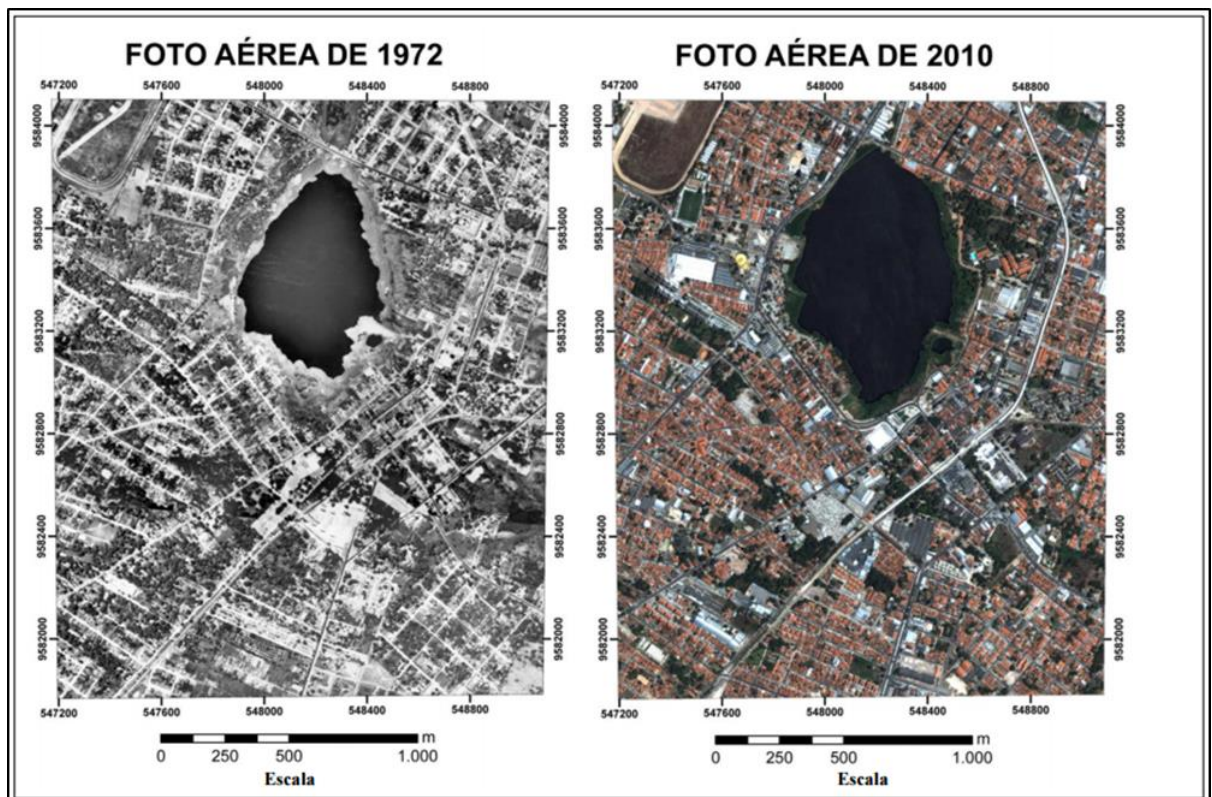
A Lagoa da Parangaba sempre impressionou com sua beleza, por isso ela foi nomeada de Parangaba, que significa beleza. Os fatores que contribuíram para o bairro da Parangaba possuir atualmente um amplo contingente populacional foram o fato do bairro ser uma das principais rotas para as pessoas que vinham do interior do estado para a capital Fortaleza, a proximidade desta com os outros bairros mais desenvolvidos economicamente, além de outros atrativos, a existência de água de boa qualidade, a beleza cênica do local e a Estação Ferroviária.

A urbanização do bairro e o crescimento populacional oriundo do êxodo rural contribuíram para a ocorrência de inúmeros impactos ambientais decorrentes da ocupação desta área, pois não houve a implantação de uma infraestrutura básica que suportasse o crescimento populacional. Outro fator que influenciou para a ocorrência de inúmeros impactos ambientais decorrentes da ocupação desordenada foi à inexistência de uma legislação ambiental, que

regulasse os diversos processos de transformações que vinham ocorrendo com os recursos naturais, e a inexistência de fiscalizações e planos gestores relacionados.

De acordo com Oliveira (2013), a análise comparativa das imagens de 1972 e de 2010 da área da Lagoa da Parangaba (Figura 8), mostra que num intervalo de quase 40 anos a ocupação de sua bacia de drenagem atingiu aproximadamente 95% da área. Em 1972, a lagoa possuía 289,4 m<sup>2</sup>, e aumentou para 337,3 m<sup>2</sup> no ano de 2010. Esse fenômeno pode ser provocado pelo desmatamento da mata ciliar e intensificado pela impermeabilização do solo, causando a aceleração do assoreamento que transporta sedimentos e detritos para áreas mais rebaixadas da lagoa, provocando o aumento do nível d'água do manancial e a expansão da área.

Figura 5: Ilustração que mostra fotos aéreas em anos diferentes, realizadas em Julho de 1972 e Julho de 2010, exibindo a evolução do crescimento urbano na área de estudo e a expansão que a lagoa sofreu em aproximadamente quatro décadas (Fonte: OLIVEIRA, 2013).



O processo de assoreamento corresponde a uma ação natural, porém muitos estudos indicam que as atividades de urbanização causam a aceleração desse processo. Entorno das margens da Lagoa da Parangaba também é observado desrespeito à legislação ambiental brasileira. Pois é possível observar que diversas unidades habitacionais estão localizadas a menos de 30 m das margens da Lagoa e do riacho que foi canalizado (OLIVEIRA, 2013).

Nas adjacências da lagoa da Parangaba estão presentes diversos equipamentos públicos, comerciais, empresariais e residenciais, além das vias asfaltadas que existem em todo o seu entorno e de dois terminais de ônibus. O terminal de ônibus urbano da Lagoa e o Ginásio da Parangaba têm vista para a lagoa, que também é conhecida pela feira que se realiza aos domingos em área urbanizada em sua margem, a Feira dos Pássaros. A lagoa, apresenta, no entanto, precária manutenção urbanística, e oferece alguns poucos espaços de contemplação e lazer ao seu redor.

As principais alterações ambientais provenientes das ações antrópicas na lagoa da Parangaba são:

O desmatamento na microbacia hidrográfica para a construção de unidades habitacionais ao longo dos Séculos XIX e XX, ocasionou o desaparecimento de espécies das paisagens flúvio-lacustres, pois a supressão da vegetação também declina a fauna a ela associada, como pássaros, mamíferos e répteis. Também provoca uma alteração na hidrologia local uma vez que modifica o escoamento superficial. Esta pode desencadear um processo erosivo, bem como o aumento de duas das variáveis perigosas quando ocorrentes em especial no meio urbano, volume e velocidade hídrica, pois estão diretamente relacionadas à ocorrência de enchentes e ao surgimento de áreas de risco ao homem (SAMPAIO, 2007).

As alterações na topografia ocorreram principalmente devido a construção de edificações, pois as diferenças altimétricas, por tratar-se de uma área de convergência das águas, foi suavizada por processos de terraplanagens e aterros visando à construção, muitas vezes irregular, de edificações (BARROS, 2010).

O alto nível de impermeabilização do solo: que atualmente existe na microbacia hidrográfica da Lagoa da Parangaba ocasiona inúmeros problemas tanto de ordem hidrológica quanto microclimática. Essa ação antrópica ocasiona um aumento significativo do escoamento superficial, pois a água que antes infiltrava no solo coberto pela vegetação agora passa a escoar totalmente, aumentando o volume de água e a velocidade, causadores de enchentes. Esse escoamento, que passa pelas ruas e avenidas asfaltadas pode carrear muitos contaminantes para a lagoa (SAMPAIO, 2007).

A poluição ambiental está diretamente ligada aos usos e às ocupações estabelecidos pelo homem nos diversos ambientes antes naturais, pois, para a execução de suas atividades, ele transforma a natureza retirando dela o que precisa para esse processo e descartando, muitas vezes de forma extremamente irregular, os resíduos dele provenientes. Isso ocorre

principalmente através da entrada clandestina de esgotos domésticos e industriais e a disposição inadequada de resíduos sólidos (BARROS, 2010; SAMPAIO, 2007).



Como resultado do uso e ocupação inadequados do entorno da lagoa da Parangaba, Barros (2010), verificou inúmeros pontos de entrada de poluentes para a lagoa (Figura 9).

Figura 6: Detalhamento de entrada de efluentes para a lagoa da Parangaba (Adaptado de BARROS, 2010)



LEGENDA	
Efluentes da lagoa da Parangaba	
	Boca de lobo
	Buraco aflorando água na margem da
	Escoamento proveniente de lavagem de
	Esgoto clandestino com forte ressurgência
	Estação de drenagem pluvial sem tampa
	Galeria pluvial
	Galeria pluvial com canal natural de aprox. 4m (Possível riacho)
	Galeria pluvial com concreto
	Galeria pluvial com estrutura final
	Fim do contorno da lagoa
	Início do Pier
	Poço artesanal com bombeamento para lavagem de veículos
	Ponto de aterramento
	Principal galeria pluvial
	Sangradouro da lagoa



Todo o processo de urbanização mal planejado, desmatamentos, queimadas, destinação inadequada de resíduos sólidos e entradas diretas e indiretas de esgotos domésticos e industriais e do escoamento urbano associado ao transporte atmosférico seco e úmido de partículas podem ter inserido no sistema, ao longo do tempo, poluentes que conferem à lagoa da Parangaba o seu atual estado de degradação. E o histórico disso pode ser refletido nas camadas de sedimentos que foram se depositando ano a ano, conferindo a esse sedimento assinaturas dos processos de degradação pelo qual a lagoa vem passando.

## **5. MATERIAL E MÉTODOS**

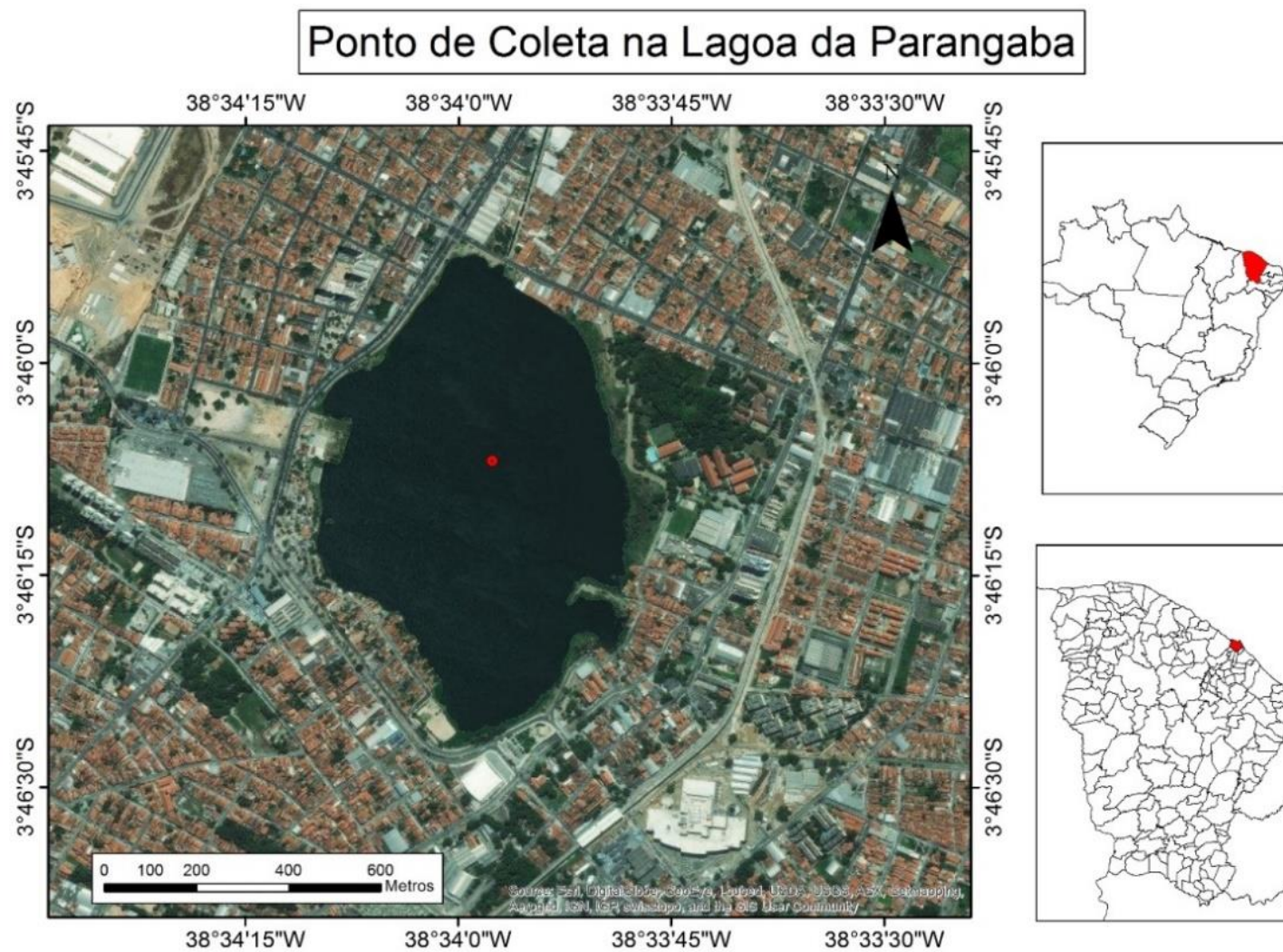
### **5.1 Levantamento histórico**

O levantamento histórico foi baseado em informações documentais como guias históricos, artigos e teses sobre o desenvolvimento da cidade de Fortaleza e do bairro Parangaba, buscando confrontar as datas geradas pela geocronologia com  $^{210}\text{Pb}$  com fatos históricos do aspecto de uso e ocupação da área estudada, no intuito de contribuir com a interpretação dos resultados obtidos através da análise química dos sedimentos.

### **5.2 Amostragem e pré-tratamento das amostras**

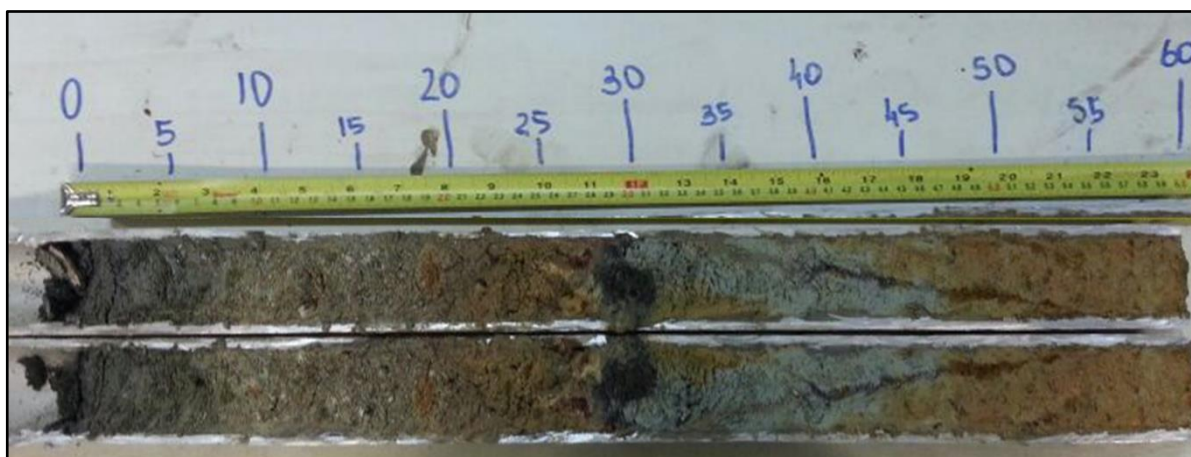
Em Agosto de 2015 foi coletado um testemunho no ponto mais profundo do reservatório (4-5 metros), localizado aproximadamente no centro do corpo hídrico (Figura 1). A amostragem foi realizada através de tubos de PVC, que foram rosqueados a cada 1,5 m aumentando assim, gradativamente, o tamanho até tocar a camada superficial do sedimento. O primeiro tubo rosqueado foi aprofundado no sedimento cerca de 65cm, foi utilizado tubo de alumínio para que não houvesse contaminação com PVC para as análises de compostos orgânicos.

Figura 7: Localização da área de estudo com destaque para ponto de coleta do testemunho sedimentar na lagoa da Parangaba em Fortaleza- CE (Fonte: O autor).



Após a introdução do tubo de alumínio no sedimento, sua abertura superior foi vedada com borracha de silicone e em seguida prosseguiu-se com a retirada total do tubo contendo amostra. A parte inferior também foi vedada com borracha de silicone envolta em papel alumínio (pois esta entrou em contato com a amostra). E cada parte de PVC de 1,5m foi sendo desenroscada gradativamente, ficando apenas o tubo de alumínio com a amostra do perfil sedimentar. O tubo foi transportado até a chegada ao laboratório em posição vertical, evitando assim a mistura das camadas sedimentares, onde foi dividido ao meio na sessão transversal (Figura 2) e seccionado em frações a cada 2 cm (Figura 3).

Figura 8: Abertura do testemunho sedimentar com destaque para estratificação das camadas (Fonte: O autor).



Cada fração de 2 cm foi transferida para recipientes de alumínio e imediatamente congelada. Em seguida, todas as amostras foram liofilizadas por 48h. Após secagem foram maceradas e homogeneizadas e as alíquotas foram separadas e enviadas devidamente preservadas em gelo para os respectivos laboratórios (Figura 3).

- Análises de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e esteróis: Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) sob responsabilidade do Dr. Renato Carreira.
- Análise de geocronologia com  $Ra^{226}$  e  $Pb^{210}$  e elementos traço: Setor de química analítica do laboratório de Poços de Caldas (LAPOC) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEM) sob a responsabilidade do Dr. Marcos Roberto Lopes do Nascimento.



- Análises de Carbono Orgânico Total (COT): Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical, sob a responsabilidade do Dr. Renato Carrhá Leitão.

Figura 9: Separação das frações a cada 2 cm (esquerda), armazenamento em recipientes de alumínio para congelamento e posterior liofilização (direita superior) e alíquotas de cada fração separadas para determinação dos diferentes analitos de interesse (Fonte: O autor).



### 5.3 Teor de umidade

O Teor de umidade foi determinado gravimetricamente em cada fração do testemunho. A pesagem inicial do material úmido foi determinada logo após o fatiamento e acondicionamento em recipiente de alumínio previamente pesado. A pesagem do material seco se deu após secagem em liofilizador durante 48h. A secagem da amostra por liofilização visou evitar a perda de analitos de interesse, visto que a amostra utilizada na determinação de umidade foi posteriormente empregada na determinação das demais variáveis do projeto. O teor de umidade é uma das variáveis necessárias ao cálculo da “massa total de sólidos”, que por sua vez é utilizada no cálculo do inventário de  $Pb^{210}$  para obtenção da geocronologia. Teor de umidade é um valor adimensional, no entanto, pode ser expresso em termos percentuais, bastando multiplicar o resultado por 100.

#### 5.4 Geocronologia com Ra<sup>226</sup> e Pb<sup>210</sup>

As análises radiométricas foram feitas por contagem alfa (Ra-226) e beta (Pb-210) totais após solubilização total das amostras por ataque triácido com HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub>, e separação química dos radionuclídeos em diversas etapas finalizando com a coprecipitação do rádio com cloreto de bário e a do chumbo com cromato de potássio. Para as contagens empregou-se um contador alfa e beta total, marca Canberra, modelo Tennelec, Series 5, detector de fluxo gasoso, contagem de fundo ultra-baixa (GODOY; SCHUTTELDOPF, 1987; GODOY *et al.*, 1998). Para avaliar a qualidade dos resultados das análises radioquímicas com o método proposto, foi analisado o material de referência IAEA-315. Os resultados obtidos, mostrados na Tabela 3, enquadram-se dentro do intervalo de confiança dos valores recomendados. Material de Referência Certificado: IAEA-315/Sedimento marinho Fornecedor: International Atomic Energy Agency. Resultados expressos em Bq/kg total, base seca.

Tabela 3 - Resultados da recuperação do padrão de referência.

Radionuclídeo	Valor obtido	Intervalo de confiança (95%) recomendado
<sup>210</sup> Pb	30,0 ± 3,1	26,0-33,7
<sup>226</sup> Ra	13,6 ± 2,7	13,0-14,6

#### 5.5 Carbono Orgânico Total (COT)

Utilizou-se o método de oxidação por via seca em um Analisador TOC-Vcpn da marca Shimadzu, equipado com amostrador automático ASI. A metodologia se baseia na oxidação do carbono orgânico em alta temperatura (900°C), o qual através da queima da matéria orgânica libera os CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> produzido é desumidificado e carregado através de purificadores de halogênio, chegando até o detector.

O resultado é fornecido em % concentração de carbono. O detector utilizado é um detector de infravermelho não dispersivo. O padrão utilizado para quantificação da amostra foi a glicose (contém 40% de carbono).

#### 5.6 Elementos-traço

Utilizou-se método EPA 3051 A, USEPA (1998), para digestão das amostras. A amostra foi solubilizada parcialmente em digestor por micro-ondas, marca Milestone, modelo Ethos 1, com ácido nítrico. Desde que o método não acarrete na total decomposição da amostra,

a concentração do analito extraída refere-se à fração lixiviável, ou biodisponível do ponto de vista nutricional ou tóxico.

Arsênio, cádmio, cobre, níquel e chumbo foram determinados por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado, ICP-MS, usando um equipamento Perkin-Elmer, modelo NexIon 300 D, seguindo o método 3125B do Standard Methods (2012). Soluções de calibração, brancos e amostras solubilizadas e de material de referência certificado são aspiradas para um nebulizador que converte as amostras em gotas extremamente pequenas que são conduzidas para uma câmara de vaporização. O vapor é conduzido para um injetor, que é o tubo central da tocha, e depois para o plasma mantido por um fluxo de argônio e uma fonte de radiofrequência. O plasma ioniza os elementos presentes no vapor, e os íons formados passam através da interface e as lentes de colimação de íons. Depois os íons são separados em função da razão carga/massa pelo quadrupolo do espectrômetro e medidos pelo detector. O sistema computadorizado é usado para converter as intensidades dos sinais medidos em concentração de cada elemento.

Cobalto, cromo, ferro, manganês e zinco foram determinados por espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado, ICP-OES através do método EPA 6010C (USEPA, 2007), usando um equipamento Varian, modelo Liberty sequencial, modo radial. Soluções de calibração, brancos, amostras solubilizadas e de material de referência certificado são aspiradas para um nebulizador que converte as amostras em gotas extremamente pequenas que são conduzidas para uma câmara de vaporização. O vapor é conduzido para um injetor, que é o tubo central da tocha, e depois para o plasma mantido por um fluxo de argônio e uma fonte de radiofrequência. A radiação emitida é foculada para uma rede de difração que separa as linhas espectrais. A intensidade de cada linha espectral selecionada é captada pelo detector fotoelétrico que converte o sinal luminoso em sinal elétrico. Um sistema computadorizado é usado para converter as intensidades dos sinais medidos em concentração de cada elemento.

Mercúrio foi analisado de modo direto na amostra sólida, usando um analisador Milestone, modelo DMA-80. O procedimento envolve a introdução de pequena alíquota de amostra (50 a 100 mg) em barquinha de níquel, que é aquecida à temperatura de 750 °C em forno enriquecido de oxigênio. Todos os produtos de decomposição, incluindo o mercúrio, são liberados e transportados em um fluxo de oxigênio para uma seção catalítica de um outro forno. Quaisquer halogênios, óxidos de nitrogênio e enxofre liberados pela amostra são aprisionados no catalisador. O vapor remanescente é então carregado a uma célula de amalgamação, que aprisiona o mercúrio de forma seletiva. Após uma purga com oxigênio para remoção de

quaisquer gases ou produtos de decomposição presentes, a célula de amalgamação é rapidamente aquecida, liberando mercúrio no estado vapor. O fluxo de oxigênio transporta este mercúrio até uma cela de absorção posicionada no caminho óptico de um feixe monocromático de radiação (EPA 7473, 2007). A absorvância medida a 253,7 nm é função da concentração de mercúrio na amostra.

A estimativa de incerteza nas análises químicas é da ordem de 15%. Para avaliar a qualidade dos resultados das análises químicas com os métodos propostos, foi analisado o material de referência NIST 2709-A. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos nas recuperações dos respectivos analitos do padrão de referência e também os limites de quantificação (L.Q) para cada um deles. As recuperações enquadram-se dentro do intervalo de confiança dos valores recomendados. Material de Referência Certificado: NIST 2709-A/Soil San Joaquin Fornecedor: National Institute of Standard & Technology, USA Resultados expressos em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , base seca, da fração lixiviável.

Tabela 4 - Resultados da abertura do padrão de referência NIST 2709-A e limites de quantificação para cada elemento-traço analisado.

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo de Confiança (95%) Recomendado</b>	<b>Valor Obtido</b>	<b>Limites de quantificação – L.Q (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>
<b>As</b>	6,4-10	7,6	0,05
<b>Cd</b>	0,33- 0,66	0,39	0,05
<b>Cr</b>	46-67	51	5,0
<b>Cu</b>	24-28	26	0,5
<b>Fe</b>	22000-26000	23400	1,0
<b>Hg</b>	0,7-1,1	0,97	0,0025
<b>Mn</b>	380-450	469	0,4
<b>Ni</b>	59-71	60	10,0
<b>Pb</b>	8,1-11	8,6	1,0
<b>Zn</b>	69-87	72	1,0

## 5.7 Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs)

### 5.7.1 Extração e fracionamento

As amostras de sedimento foram devidamente armazenadas até serem pesadas para posterior análise. Antes de iniciar a extração, foram adicionados padrões subrogados: naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 pertinentes à fração de hidrocarbonetos aromáticos (100 ng), o n-C30D62 (2500 ng) pertinente à fração de



hidrocarbonetos alifáticos e o androstanol (2500 ng) pertinentes aos esteróis. O procedimento de extração dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em sedimento segue o Método EPA 3545 (1998) (Pressurized Fluid Extraction – PFE). As amostras de sedimento são extraídas em Accelerated Solvent Extractor – ASE por cerca de 20 min com diclorometano.

As frações foram separadas por cromatografia líquida em coluna de sílica (1,5 g de sílica ativada em coluna de vidro) eluída sequencialmente com 5 mL de n-hexano para a fração de n-alcanos (F1), com 8 mL de diclorometano: n-hexano 1:1 para a fração de aromáticos (F2) e com 15 mL de diclorometano:metanol 9:1 para a fração de esteróis (F3). Os extratos de cada fração foram concentrados em TurboVap®. Após a concentração os extratos de cada fração foram secos em fluxo brando de nitrogênio. Após derivadas as amostras foram secas novamente e avolumadas a 500 µL e adicionado o respectivo padrão interno.

Ao longo de todo o estudo foram realizados brancos de análise, seguindo as mesmas condições das extrações das amostras.

### **5.7.2 Identificação e quantificação de hidrocarbonetos aromáticos**

O equipamento foi calibrado utilizando-se nove soluções (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1,000 ng.mL<sup>-1</sup>) contendo os HPAs controlados pelo método (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno), dibenzotiofeno, 2,3-dimetilnaftaleno, perileno, benzo(e)pireno e o padrão interno deuterado (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) em concentração igual a 100 ng mL<sup>-1</sup>. Os HPAs alquilados contemplados pelo método são: C1 a C4-naftalenos, C1 a C3-fluorenos, C1 a C4-fenantrenos, C1 a C3-dibenzotiofenos, C1 e C2-pirenos, C1 e C2-crisenos. Os HPAs alquilados foram determinados utilizando-se a curva de calibração do homólogo não alquilado. A Tabela 5 resume as condições instrumentais utilizadas na determinação dos HPA individuais. Na Tabela 6 estão expostos os limites de detecção e quantificação dos compostos analisados.

Tabela 5 - Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

<b>Equipamento</b>	<b>EM - Finnigan modelo Polaris Q ou ITQ-900 ou DSQ</b> GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB-5msMSD (30 m, 0,25 mm de DI e 0,25 $\mu\text{m}$ de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min  50 °C·min <sup>-1</sup> até 80 °C  6 °C·min <sup>-1</sup> de 80 °C a 280 °C  280 °C durante 20 min  12 °C·min <sup>-1</sup> de 280 °C à 305 °C  305 °C durante 10 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL·min <sup>-1</sup>
Volume de Injeção	1,3 $\mu\text{L}$ aproximadamente

Tabela 6 - Limites de detecção e de quantificação ( $\text{ng.L}^{-1}$ ), dos hidrocarbonetos contemplados pelo método.

Composto	LD	LQ	Composto	LD	LQ
N	0,05	0,50	C3Fen	0,14	0,50
2MeN	0,09	0,50	C4Fen	0,14	0,50
1MeN	0,09	0,50	Ant	0,10	0,50
C2N	0,09	0,50	Ft	0,05	0,50
C3N	0,09	0,50	Pi	0,15	0,50
C4N	0,09	0,50	C1Pi	0,15	0,50
Aceft	0,10	0,50	C2Pi	0,15	0,50
Ace	0,05	0,50	BaA	0,23	0,50
Flu	0,09	0,50	Cri	0,23	0,50
C1Flu	0,09	0,50	C1Cri	0,23	0,50
C2Flu	0,09	0,50	C2Cri	0,23	0,50
C3Flu	0,09	0,50	Per	0,15	0,50
DBT	0,15	0,50	BbFt	0,19	0,50
C1DBT	0,15	0,50	BkFt	0,10	0,50
C2DBT	0,15	0,50	BePi	0,13	0,50
C3DBT	0,15	0,50	BaPi	0,19	0,50
Fen	0,14	0,50	I-Pi	0,15	0,50
C1Fen	0,14	0,50	DBahA	0,13	0,50
C2Fen	0,14	0,50	BghiPe	0,11	0,50

Legenda: N:Naftaleno; 2MN: 2Metilnaftaleno; 1MN: 1Metilnaftaleno; C2N: C2 naftaleno; C3N: C3 naftaleno; C4N: C4 naftaleno; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 fluoreno; C2Flu: C2 fluoreno; C3Flu: C3 fluoreno; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 fenantrenos; C2Fen: C2 fenantrenos; C3Fen: C3 fenantrenos; C4Fen: C4 fenantrenos; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; C1Pi: C1 pireno; C2Pi: C2 pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 crisenos; C2Cri: C2 crisenos; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno,

### 5.7.3 Identificação e quantificação de hidrocarbonetos alifáticos

A identificação dos n-alcenos individuais seguiu o Método EPA 8015 (2000) e foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC) com a injeção de mistura-padrão contendo n-alcenos de 12 a 40 átomos de carbono, além dos isoprenóides fitano e pristano.

Para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foram calculados os fatores de resposta relativos (FRR) dos n-alcenos individuais em relação ao n-C<sub>24</sub>d. Os FRRs foram obtidos a partir da injeção da mistura-padrão usada para determinação do tempo de retenção de cada composto. A mistura complexa não resolvida (MCNR) foi quantificada pelo FRR médio de todos os n-alcenos. A faixa de resposta linear do FRR foi verificada rotineiramente pela injeção da mistura-padrão na faixa de concentração de 150 a 2.500 ng.mL<sup>-1</sup> para n-alcenos individuais. A concentração da MCNR foi obtida por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), segundo o método EPA 8015B.

As condições cromatográficas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos estão expressas na Tabela 7. Os limites de detecção e de quantificação para n-alcenos individuais foram determinados realizando diluições sucessivas da mistura-padrão até atingir uma razão sinal de ruído da altura do pico cromatográfico igual a 3. O limite de quantificação foi considerado como 3 vezes o limite de detecção. Considerando a massa média de sedimento extraído (4 g), o limite de quantificação para n-alcenos individuais foi de 0,012 µg g<sup>-1</sup> e de 0,375 µg g<sup>-1</sup> para a MCNR e Hidrocarbonetos Totais.

Tabela 7 - Condições cromatográficas para determinação de alifáticos.

Equipamento	Cromatógrafo Termo Finnigan – Modelo Focus GC, com detector DIC - Estação de dados: ChromQuest 4.1
Coluna:	J&W DB 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 $\mu$ m)
Gases:	
Carreador:	Hélio: 2 mL·min <sup>-1</sup>
Make-up:	Nitrogênio: 25mL·min <sup>-1</sup>
Detector:	Ar: 175 mL·min <sup>-1</sup> ; Hidrogênio: 15 mL·min <sup>-1</sup>
Temperatura:	
Injetor:	280 °C
Detector:	290 °C
Coluna:	50 °C (0,75 min), taxa: 6 °C·min <sup>-1</sup> até 310 °C (20 min)

#### 5.7.4 Identificação e quantificação de Esteróis

A identificação dos esteróis individuais foi realizada por cromatografia gasosa com espectrometria de massas acoplada (CG/EM) com a injeção de mistura-padrão contendo sete esteróis. Para a quantificação foram calculados os fatores de resposta relativos (FRR) dos compostos individuais em relação ao colestano. Os FRRs foram obtidos a partir da injeção da mistura-padrão usada para determinação do tempo de retenção de cada composto.

As condições cromatográficas para determinação de esteróis estão apresentadas na Tabela 8. Os limites de detecção e de quantificação individuais foram determinados realizando diluições sucessivas da mistura-padrão até atingir uma razão sinal de ruído da altura do pico cromatográfico igual a 3. O limite de quantificação foi considerado como três vezes o limite de detecção. Considerando a massa média de sedimento extraído (4 g), o limite de quantificação para esteróis individuais foi de 12,5 ng g<sup>-1</sup>.

Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação de esteróis.

<b>Equipamento</b>	<b>EM - Thermo Finnigan modelo ISQ</b>
	GC – Thermo Finnigan modelo Trace GC Ultra
Coluna	J&W DB-5msMSD (30 m, 0,25 mm de DI e 0,25 $\mu\text{m}$ de filme)
Programa de temperatura	60 °C durante 1 min 20 °C·min <sup>-1</sup> até 220 °C 2 °C·min <sup>-1</sup> até 280 °C 20 °C·min <sup>-1</sup> até 300 °C 300 °C durante 5 min
Gás de arraste	Hélio 1,2 mL·min <sup>-1</sup>
Volume de Injeção	1,0 $\mu\text{L}$
Modo de injeção	splitless
Modo de aquisição	<i>full scan</i> 50-500 amu

### 5.8 Tratamento estatístico dos dados

Foram utilizadas a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico de clusters (HCA), que são apropriadas para estudar as inter-relações entre as variáveis e também o comportamento geral dos dados. Para a PCA e a HCA, foram utilizados os valores do limite de detecção (L.D) e não zero para os elementos com os valores < L.D, pois, em ambos os casos são utilizados recursos matemáticos envolvendo operações com matrizes, nas quais apenas um elemento com valor igual zero anularia uma linha da matriz e, portanto, eliminaria uma amostra. Os programas estatísticos utilizados foram Origin 8.1 e Statistic 8.0.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Geocronologia

A geocronologia determinada para o testemunho foi baseada em dois modelos amplamente utilizados para o cálculo da deposição das fatias de sedimento. CRS (*Constant Rate of Supply* – no qual a taxa de suprimento de  $^{210}\text{Pb}$  é considerada constante, mas a taxa de sedimentação pode variar) e CIC (*Constant Initial Concentration* – em que tanto a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  quanto a taxa de sedimentação devem ser constantes) (CAZOTTI *et al.*, 2006). O modelo CRS foi considerado o mais indicado para a lagoa da Parangaba, visto que a taxa de sedimentação variou ao longo dos anos.

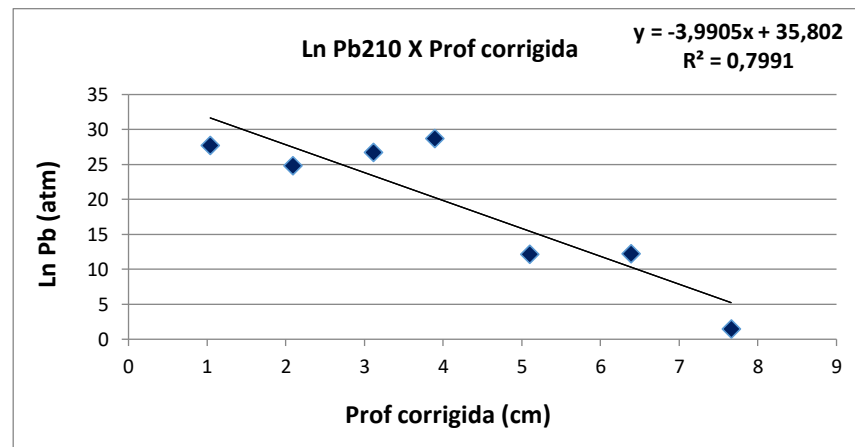
Como a técnica de geocronologia por  $^{210}\text{Pb}$  permite calcular a deposição histórica apenas de sedimentos recentes, entre 100 e 150 anos, apenas as sete primeiras fatias do testemunho foram datadas, abaixo os valores das concentrações dos radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  não são seguros.

Na Tabela 9 estão expressas as concentrações dos radionuclídeos e as idades em anos, calculadas a partir da correlação da profundidade corrigida (cm) pelo logaritmo natural de  $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$  (Figura 10).

O período em que cada fração sedimentar foi depositada, citado na Tabela 9, será utilizado ao longo da discussão como referência para correlações com fatos históricos do uso e ocupação da área no entorno da lagoa da Parangaba.

Tabela 9 - Parâmetros para o cálculo das datas de sedimentação e datas de sedimentação das fatias do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba.

Prof. Real (cm)	Umid. U (%)	Dens Ds (g cm <sup>-3</sup> )	Massa Sólidos (g)	Massa acumulada (g cm <sup>-2</sup> )	Prof. Corrigida (cm)	<sup>210</sup> Pb Total (Bq Kg <sup>-1</sup> )	<sup>226</sup> Ra (Bq Kg <sup>-1</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq Kg <sup>-1</sup> )	ln <sup>210</sup> Pb (atm)	Idade (anos)	Ano	Faixa (cm)
2	0,25	2,17	51,22	2,53	1,04	57,60	31,90	25,70	3,25	21	1995	0 - 2
4	0,27	2,18	51,55	2,54	2,09	59,00	34,17	24,83	3,21	37	1979	2 - 4
6	0,26	1,98	50,49	2,49	3,11	66,90	34,18	32,72	3,49	61	1955	4 - 6
8	0,26	1,71	38,33	1,89	3,89	72,09	35,39	36,70	3,60	77	1939	6 - 8
10	0,20	2,34	59,69	2,94	5,10	34,74	22,59	12,15	2,50	101	1915	8 - 10
12	0,17	2,37	63,37	3,13	6,39	27,91	15,70	12,21	2,50	126	1890	10 - 12
14	0,19	2,52	62,57	3,09	7,66	23,13	21,66	1,47	0,39	141	1875	12 - 14

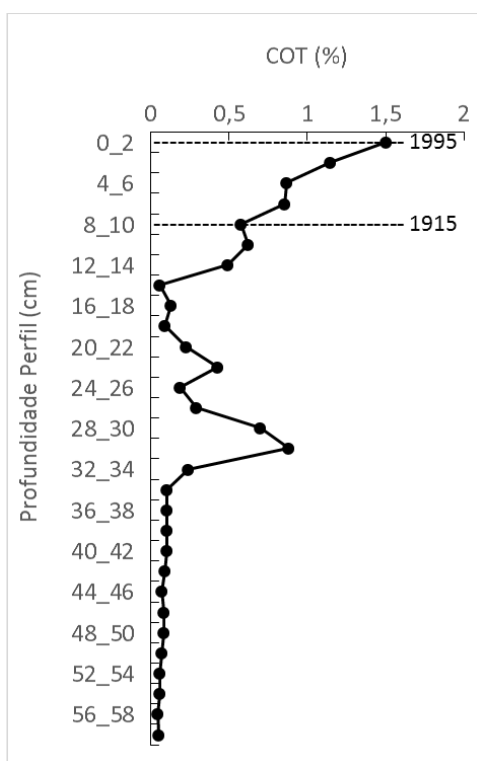
Figura 10: Correlação da profundidade corrigida (cm) pelo logaritmo natural de <sup>210</sup>Pb<sub>atm</sub> para obtenção das idades das 7 primeiras frações do testemunho sedimentar (Fonte: O autor).



## 6.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de COT (%) ao longo do testemunho está apresentada na Figura 11, na qual é possível perceber a diferença entre a base do testemunho (mín de 0,04%) em direção ao topo, onde se encontram os sedimentos mais recentes (máx de 1,5%), evidenciando o aporte crescente de COT a partir do início do século XX. Valores semelhantes e com a mesma tendência de aumento nas últimas camadas podem ser observados em estudos de perfis sedimentares em lagos localizados em áreas de cobertura geológica da Formação Barreiras (ESTEVEVES *et al*, 1995) como é o caso também da lagoa da Parangaba. Em estudo realizado no rio Acaraú-CE, os sedimentos apresentaram teor de COT menores que 1% na maioria das estações analisadas (FERNANDES, 2016). LACERDA; LIMA Jr (2008), em estudo realizado na lagoa do Banana – CE, verificaram uma proporção média de 2,2% de COT nos sedimentos superficiais. Estudos realizados em lagos na China também demonstram a mesma tendência crescente a partir da década de 70 e apresentando valores de COT variando entre 0,2 e 3%. (FENGYU *et al*, 2012; SHIGUANG *et al*, 2014).

Figura 11: Perfil de distribuição da proporção de COT (%) em função da profundidade no testemunho coletado na lagoa da Parangaba (Fonte: O autor).



### 6.3 Elementos-traço

Foram analisados dez elementos-traço no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba. Para a fração de 0 a 2 cm, não foi possível analisar elementos-traço devido à insuficiência no volume de amostra, pois essa fração, sendo a mais superficial, apresentou teor de umidade mais elevado e, conseqüentemente, após secagem a massa foi menor, impossibilitando uma quantidade suficiente de amostra para todas as análises. Todos os metais foram determinados na fração total do sedimento (sem peneiramento), ou seja, na fração mais representativa das condições reais e utilizando a digestão mais branda que extrai os metais da forma biodisponível. A Tabela 10 apresenta a distribuição ao longo desse perfil para cada um dos elementos determinados, que apresentaram as seguintes amplitudes de concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ): Hg (0,0067 – 0,1020); Cd (< 0,05 – 0,29); As (< 0,05 – 0,68); Pb (<1,00 – 6,90); Cr (5,50 – 30,50); Ni (<10,00 – 25,40); Cu (<0,50 – 41,80); Zn (6,60 – 86,10); Mn (78,00 – 1720,00) e Fe (5994,00 – 33770,00).

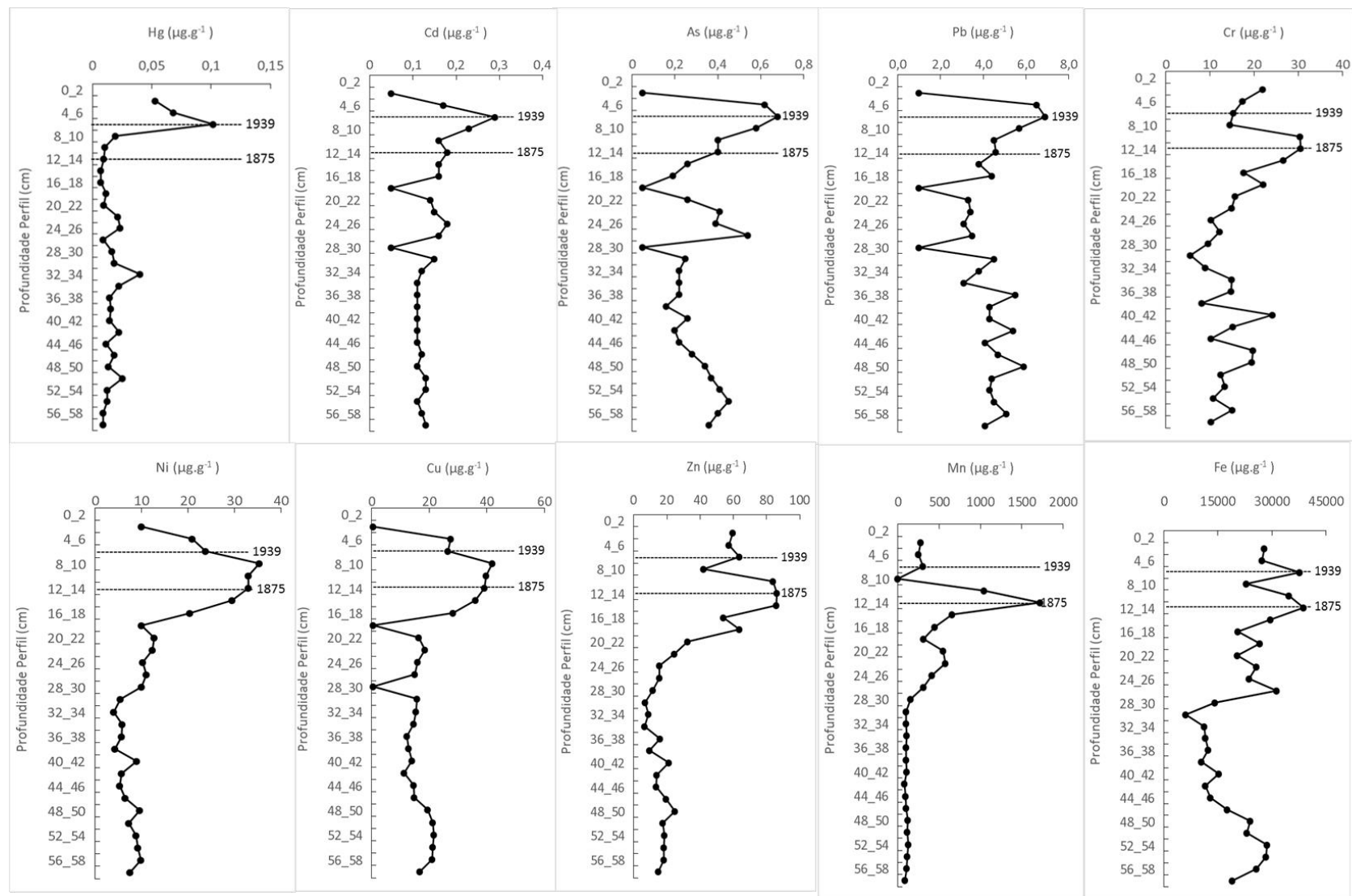


Ao comparar as concentrações dos metais com outros estudos realizados em lagos, percebe-se que os sedimentos da lagoa da Parangaba apresentam concentrações de metais semelhantes às aquelas relatadas para áreas isentas de contribuição antrópica significativa (SANTOS *et al.*, 2003, LACERDA; LIMA Jr, 2008, SOUSA, 2010, BING *et al.*, 2013) (Tabela 11), embora as concentrações de todos os elementos tenham aumentado nas camadas mais superficiais do sedimento (Figura 12).

Tabela 11 - Concentrações de Elementos-traço ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) em amplitudes ou médias em sedimentos de lagoas no Brasil e em outras regiões do mundo.

Localização	Hg	Cd	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	Referência
Lagoa Rodrigo de Freitas (Brasil)	514	-	-	107	-	-	105	341	-	-	LOUREIRO <i>et al.</i> , 2012
Lago Bolonha e Água Preta (Brasil)	-	0,08 -0,4	-	20,0-44,0	47-105	20,7-37,1	13,1-26,9	62-126	-	27000-53000	SOUSA, 2010
Lago das Garças (Brasil)	-	-	-	19 -159	9-36	8-75	9-111	16-322	10-890	17785 - 98516	JESUS, 2008
Lagoa do Banana (Brasil)	9-65	-	-	2,2-20,6	-	-	0,7-13,2	1,6-43,2	-	0,5-32,5	LACERDA E LIMA Jr, 2008
Lagoa Mirim (Brasil-Uruguai)	-	0,01-0,12	-	31,9-92,8	8,7-19,6	-	5,6-18,7	24,8-99,0	-	0,9-3,1	SANTOS <i>et al.</i> , 2003
Lago Hope (EUA)	-	0,39	-	17,3	-	39,5	22,5	129	-	-	LOPEZ <i>et al.</i> , 2010
Lago Vembanad (Índia)	-	1,9	-	35,3	110,7	48,2	31,5	208	0,46	-	SELVAM <i>et al.</i> , 2013
Lago Kapulukaya (Turquia)	-	0,98	-	19,5	394,4	81,3	17,5	43,6	0,55	-	KANKILIC <i>et al.</i> , 2013
33 lagos de 5 regiões (China)	-	0,09-1,95	-	16,7-81,7	31,4-172,8	15,6-102,8	14,1-135,7	37,5-263,7	0,43-2,87	-	GUO <i>et al.</i> , 2015
Lago Chaohu (China)	-	-	-	48	81	38	28	132	-	-	BING <i>et al.</i> , 2013
Lagoa da Parangaba	0,0067 – 0,102	< 0,05 – 0,29	< 0,05 – 0,68	<1,0 – 6,9	5,5 – 30,5	<10 – 25,4	< 0,5 – 41,8	6,6 – 86,1	78 – 1720	5994 – 33770	Este estudo

Figura 12: Distribuição individual dos metais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) ao longo do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, é classificado segundo os valores guias estabelecidos pela Agência Ambiental do Canadá (*Canadian Council of Ministers of the Environment -CCME*) a partir de estudos desenvolvidos nos Estados Unidos e Canadá que reúnem dados químicos e biológicos (dados de co-ocorrência) para estabelecer uma associação entre a concentração de cada medida química no sedimento e o efeito biológico observado. Para todos os metais analisados as concentrações estão abaixo do índice PEL (nível de efeito provável) indicando que nenhum dos metais avaliados apresentou concentrações que apontam possíveis efeitos à biota, porém Ni e Cu apresentaram 7 e 4 valores respectivamente, superiores ao índice TEL (nível de efeito limiar), para as frações entre 16-18 e 4-6 cm, o que sugere influência antropogênica. Os valores estabelecidos para PEL e TEL estão expressos na Tabela 10 junto com as concentrações individuais de cada metal para cada fração do sedimento analisado e os valores que excederam o TEL estão destacados em vermelho na tabela.

O metal mais abundante nas amostras foi o Fe, apresentando concentrações da ordem de 0,59 a 3,38%, próximo às concentrações encontradas em outros estudos como o de Saraiva (2007) na Baía do Guajará que obteve média de 3,6%, Pereira (2001) na orla de Belém-PA, de 3,2%, Vidal e Becker (2006) nos sedimentos do rio Piranji- Ceará, onde foi encontrado valor médio de 2,86%. Os valores elevados de Fe podem ser atribuídos em parte à contribuição natural, pois a lagoa da Parangaba se encontra localizada numa área de cobertura sedimentar da formação barreiras que naturalmente já é enriquecida desse metal assim como também de Al dentre outros metais (OLIVEIRA, 2007).

Ao observar os gráficos individuais de cada elemento na Figura 12 percebe-se que na fração 12-14 cm (referente ao ano de 1875) foram detectados picos de concentração para Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Cr. Enquanto para As, Hg, Cd e Pb os picos de concentração ocorreram na fração de 6-8 cm (referente ao ano de 1939).

Para avaliar o impacto antropogênico em sedimentos é comum a utilizar do cálculo do fator de enriquecimento (FE) normalizado para concentrações acima do nível “background”, definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, em que se avalia a extensão da poluição por metais. Neste trabalho, utilizou-se o Fe como elemento normalizador e o FE foi calculado pela equação 1.

$$FE = (Me / Fe)_{\text{sample}} / (Me / Fe)_{\text{Background}}$$

Equação 1.

Onde  $(Me / Fe)_{\text{sample}}$  é a razão do metal em questão para Ferro na amostra e  $(Me / Fe)_{\text{background}}$  é o valor de fundo natural para o metal e para o Ferro (SINEX; WRIGHT, 1988). O valor de background adotado na equação refere-se à concentração sem influência antrópica (neste trabalho é a média das concentrações em profundidade superior a trinta centímetros, o que se refere ao ano de 1875). Cinco categorias de contaminação foram reconhecidas com base no fator de enriquecimento:  $FE < 2$ , leve ou nenhum enriquecimento;  $2 < FE < 5$ , enriquecimento moderado;  $5 < FE < 20$ , enriquecimento significativo e  $FE > 20$ , alto enriquecimento.

Como pode ser observado na Tabela 12, utilizaram-se apenas os dados das cinco camadas superiores do testemunho, que foram as camadas com informações geocronológicas e que retrataram o recorte de tempo dos últimos 100 anos. Apenas Hg, Ni e Zn apresentaram FE levemente maior que 2 para amostras das frações 2-4 cm (para Hg e Zn), 4-6 e 6-8 cm (para Hg, Ni e Zn) e 8-10 cm (para Ni e Zn). Para as amostras de sedimento mais profundas do perfil sedimentar, nenhum metal apresentou  $FE > 2$ . Fatores de enriquecimento não registrados na tabela, significam que não foi possível calcular, ou por não haver valores de concentração para os metais (no caso da fração 0-2 cm), ou a concentração apresentar valor  $< L.D.$

Tabela 12 - Valores de Fator de enriquecimento (FE) para cada metal analisado nas cinco primeiras frações do sedimento da lagoa da Parangaba.

Fator de Enriquecimento (FE)									
Fração	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
0_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2_4	-	-	1,0	-	2,1	1,6	-	-	2,4
4_6	1,3	0,9	0,8	1,0	2,5	1,5	2,3	0,8	2,4
6_8	1,4	1,5	0,7	1,0	3,7	1,8	2,1	0,8	2,6
8_10	1,5	1,4	0,8	1,9	0,8	-	3,8	0,8	2,1

A HCA revelou dois grupos principais de metais nas amostras do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba, cujo dendograma relativo à similaridade entre as variáveis é mostrado na Figura 13. O primeiro grupo, composto por Fe, Mn, Cr, Cu, Zn e Ni. E o segundo grupo, composto de COT, Hg, As, Cd e Pb. Esse resultado sugere diferentes fontes para esses dois grupos de metais.

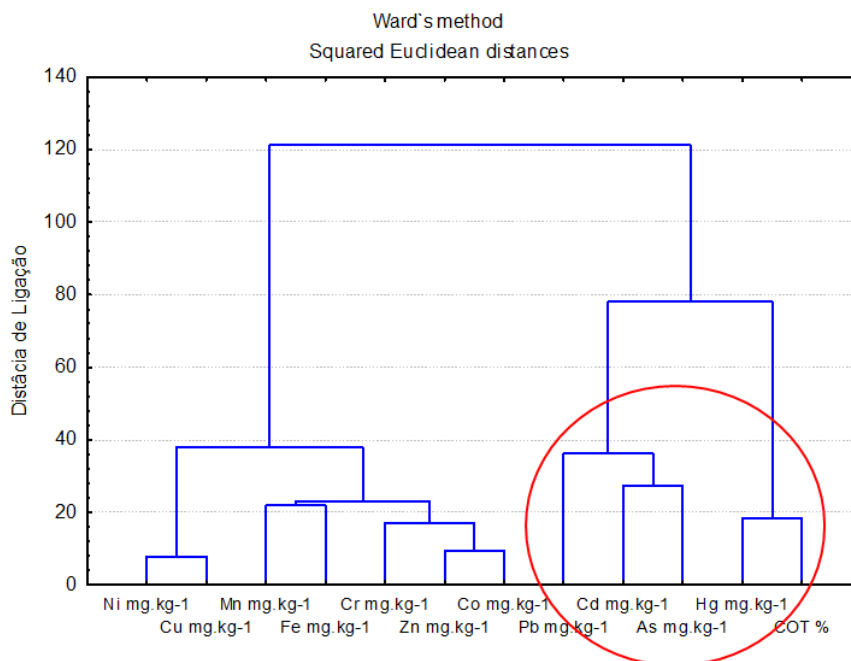
Para o primeiro grupo, é sugerido pela literatura de acordo com a análise de agrupamento e evidenciado pelos baixos teores desses metais que as suas fontes são predominantemente continentais, pois o embasamento geológico é recoberto pelos sedimentos



terciários da Formação Barreiras cuja formação é considerada como fonte principal de ferro, manganês, cromo, entre outros (FREIRE *et al.*, 2004). No entanto o FE calculado para os metais Ni e Zn indicam que, para as frações 8-10 a 4-6 cm (para Ni) e 8-10 a 2-4 cm (para Zn), ocorreu um enriquecimento desses metais quando comparado as frações de sedimentos mais profundos, possibilitando inferir numa possível contribuição antrópica para esses metais.

Já para o segundo grupo, a HCA evidencia uma relação entre o COT e o As e também os metais Hg, Cd e Pb. Essa relação é bastante evidenciada na literatura (FITCHKO ;HUTCHINSON, 1975; SANTOS *et al.*, 2003; LACERDA; LIMA jr, 2008 e LOIREIRO *et al.*, 2012) e comumente indica entrada antrópica desses metais, carregados pela matéria orgânica, nos sistemas aquáticos. Dos elementos citados apenas o Hg apresentou um enriquecimento moderado, revelado pelo cálculo do FE. Contudo, todos os elementos-traço analisados apresentaram tendência de incremento ao longo do perfil, da base em direção aos sedimentos mais recentes.

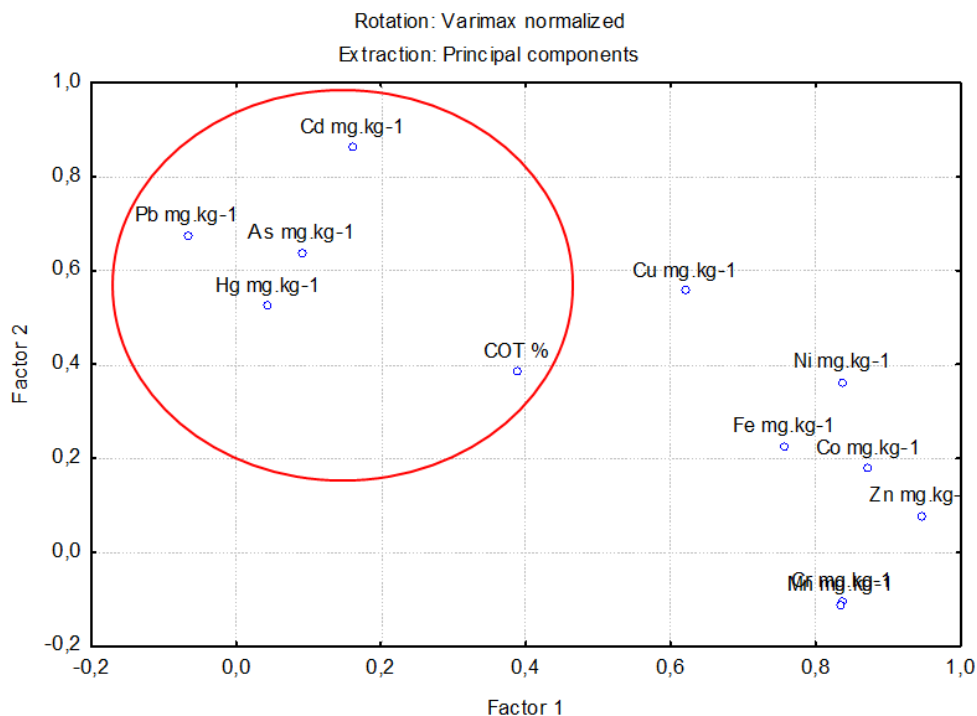
Figura 13: Resultado da análise de agrupamento hierárquico de clusters (HCA), aplicado aos metais do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba (Fonte: O autor).



A ACP explicou 63% da variância original, com 41% para o Fator 1, onde foi observada relação positiva entre Fe (0,75), Mn (0,83), Ni (0,84), Cu (0,62) e Zn (0,95) (Figura 14). O fator

2 explicou 21% da variância total e mostrou relação positiva entre COT (0,40), Hg (0,53), As (0,64), Cd (0,86) e Pb (0,67), corroborando as tendências e relações evidenciadas pela HCA.

Figura 14: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado aos metais do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba (Fonte: O autor).



#### 6.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O primeiro parâmetro de avaliação dos HPAs é o  $\Sigma$ HPAs que corresponde à soma das concentrações de todos os HPAs analisados, neste estudo foram quantificados 37 compostos, e não inclui a concentração do perileno, tendo em vista que este composto pode estar associado a fontes naturais (MURI; WAKEHAM, 2009; SILLIMAN *et al.*, 2000; SILLIMAN *et al.* 2001). Notar *et al.*, (2001), estipulou que um sedimento pode ser considerado poluído quando o  $\Sigma$ HPAs atinge valores superiores a 500 ng.g<sup>-1</sup>, enquanto um sedimento moderadamente poluído apresenta concentrações entre 250 e 500 ng.g<sup>-1</sup>.

O  $\Sigma$ HPAs para o sedimento da lagoa da Parangaba, considerando todo o perfil sedimentar, variou de 13,6 a 406,8 ng.g<sup>-1</sup> com aumento significativo nas camadas mais recentes do testemunho, o que corresponde, aproximadamente, aos últimos 100 anos, acompanhando o desenvolvimento da cidade de Fortaleza e do bairro Parangaba (**Figura 15**). O pico do  $\Sigma$ HPAs

foi registrado no final da década de 1970, próximo ao ano 1995 apresentou uma redução. Comportamento semelhante, com tendência decrescente durante os últimos 30 ou 40 anos nas concentrações de HPAs em sedimentos lacustres tem sido relatado em todo o mundo (FERNÁNDEZ *et al.*, 2000; GRIMALT *et al.*, 2004; SCHNEIDER *et al.*, 2001; POZO *et al.*, (2014). Além disso, os autores enfatizam que apesar das concentrações serem relativamente baixas de HPAs nos lagos de algumas regiões amplamente antropizadas, é extremamente importante à boa gestão do uso da terra, a fim de evitar a deterioração destes ecossistemas aquáticos vulneráveis. Levando em consideração a faixa de concentração indicada por Notar *et al.*, (2001), os sedimentos das duas camadas mais recentes do testemunho estariam classificados como moderadamente poluídos.

O  $\Sigma$ 16HPAs, priorizados pela USEPA, variou de 4,6 a 146,3 ng.g<sup>-1</sup> e manteve a tendência de aumento até a camada mais recente do testemunho (Figura 15), não ultrapassando, em nenhum momento, os limites de nível de efeito limiar (TEL) e de nível de efeito provável (PEL) estabelecidos pela USEPA (468 e 7110 ng.g<sup>-1</sup>, respectivamente) (CCME, 2002). Ao comparar o  $\Sigma$ 16HPAs do sedimento da lagoa da Parangaba com outros estudos realizados em lagoas e também em rios e baías no Brasil e no mundo (Tabela 13), fica evidente que o somatório dos principais HPAs, antropogênicos na lagoa da Parangaba, revelou baixos níveis de poluição, comparáveis aos resultados obtidos na lagoa dos Patos - Brasil (SANCHES FILHO *et al.*, 2012) e Baía de Paranaguá - Brasil (ABREU-MOTA *et al.*, 2014).

Tabela 13 - Concentrações de  $\Sigma$ HPAs em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.

Localização	Varição de $\Sigma$ HPAs (ng.g <sup>-1</sup> )	n° de HPAs estudados	Referência
lagoa dos Patos (Brasil)	7,3 - 93,2	16	SANCHES FILHO <i>et al.</i> , 2012
lagoa das Garças (Brasil)	24,4 - 524	15	JESUS, 2008
lagoa Bled (Eslovênia)	136 - 1030	14	MURI E WAKEHAM, 2009
lagoa Chaohu (China)	~ 50 - 2600	15	LI <i>et al.</i> , 2015
53 lagos (Espanha)	129 - 616	16	HIJOSA-VALSERO <i>et al.</i> ,
rio Cocó e Ceará (Brasil)	3,0 - 2234	17	CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2009
rio Iguaçu (Brasil)	131 - 1713	16	LEITE <i>et al.</i> , 2011
rio Negro (Brasil)	5,6 - 1187		SOUZA <i>et al.</i> , 2015
baía de Paranaguá (Brasil)	<LD - 57.2	16	ABREU-MOTA <i>et al.</i> , 2014
3 rios em Xinxiang (China)	4450 - 29000	15	FENG <i>et al.</i> , 2016
rio Durance (França)	57 - 1528	16	KANZARI <i>et al.</i> , 2015
rio Abad (Irã)	180 - 504	16	KAFILZADEH, 2015
<b>lagoa da Parangaba</b>	<b>4,6 -146</b>	<b>16</b>	<b>Este estudo</b>

Na Tabela 14 estão detalhadas todas as concentrações para cada um dos 37 HPAs determinados no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

A distribuição do  $\Sigma$ HPAs e do  $\Sigma$ 16HPAs ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) ao longo do perfil sedimentar pode ser observada na Figura 15 e a distribuição individual dos 16 principais HPAs ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) nas Figuras 16 e 17.

Figura 15: Distribuição do  $\Sigma$ HPAs e  $\Sigma$ 16HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).

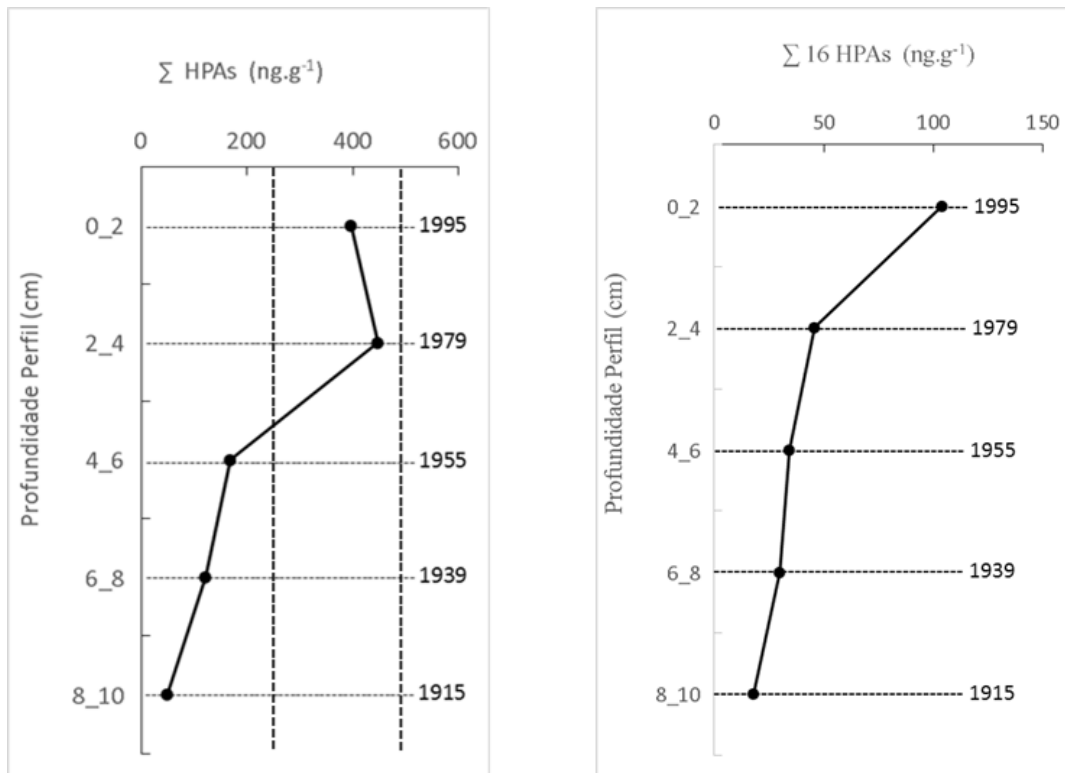


Figura 16: Distribuição individual dos 16 principais HPAs (ng.g<sup>-1</sup>) no perfil sedimentar. As concentrações de Acenafteno e Acenaftileno estiveram abaixo do limite de quantificação do método (0,5 ng.L<sup>-1</sup>) em todas as frações analisadas (Fonte: O autor).

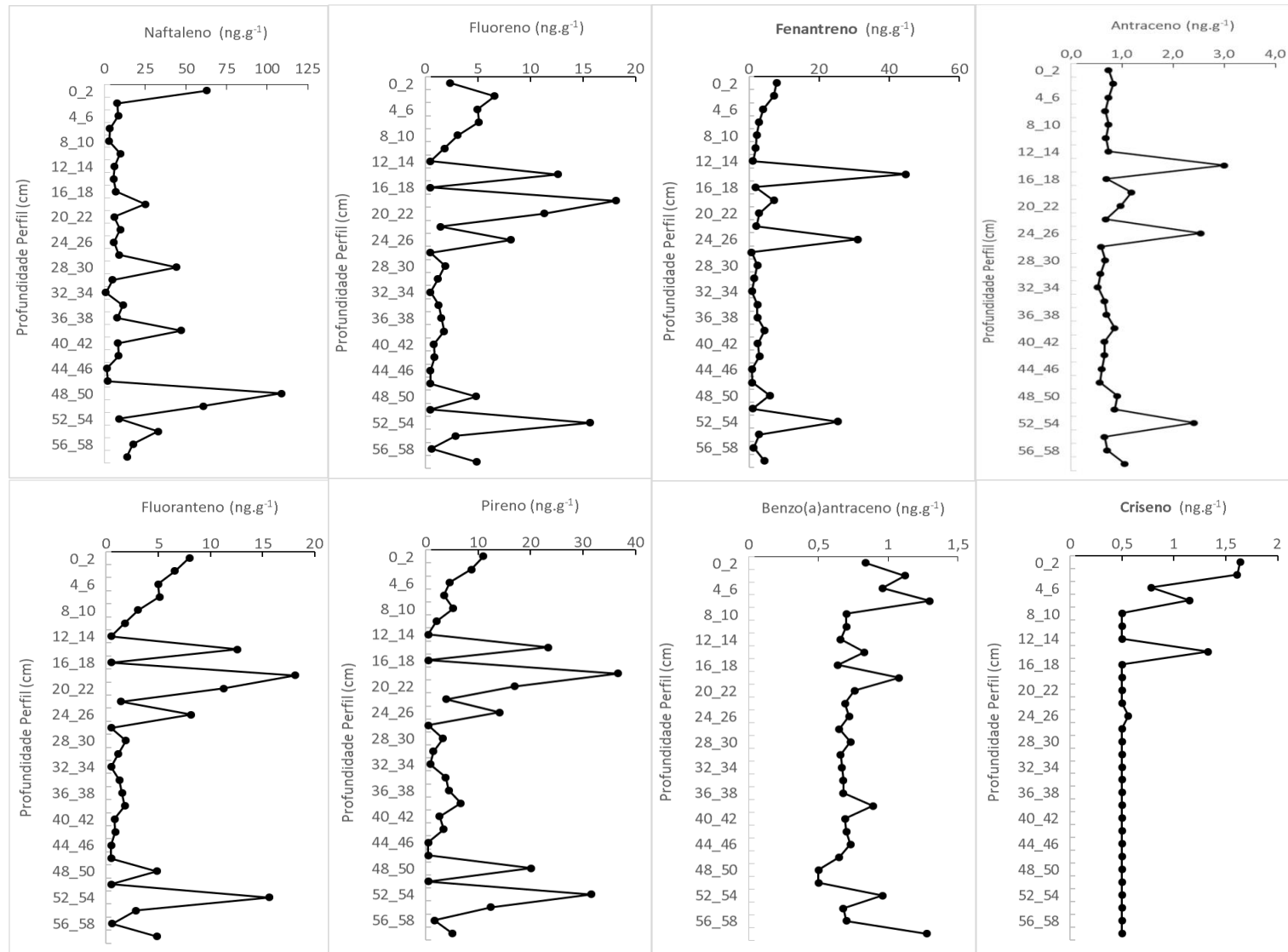


Figura 17: (Continuação) Distribuição individual dos 16 principais HPAs ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) ao longo do perfil sedimentar. As concentrações de Acenafteno e Acenaftileno estiveram abaixo do limite de quantificação do método ( $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ ) em todas as frações analisadas (Fonte: O autor).

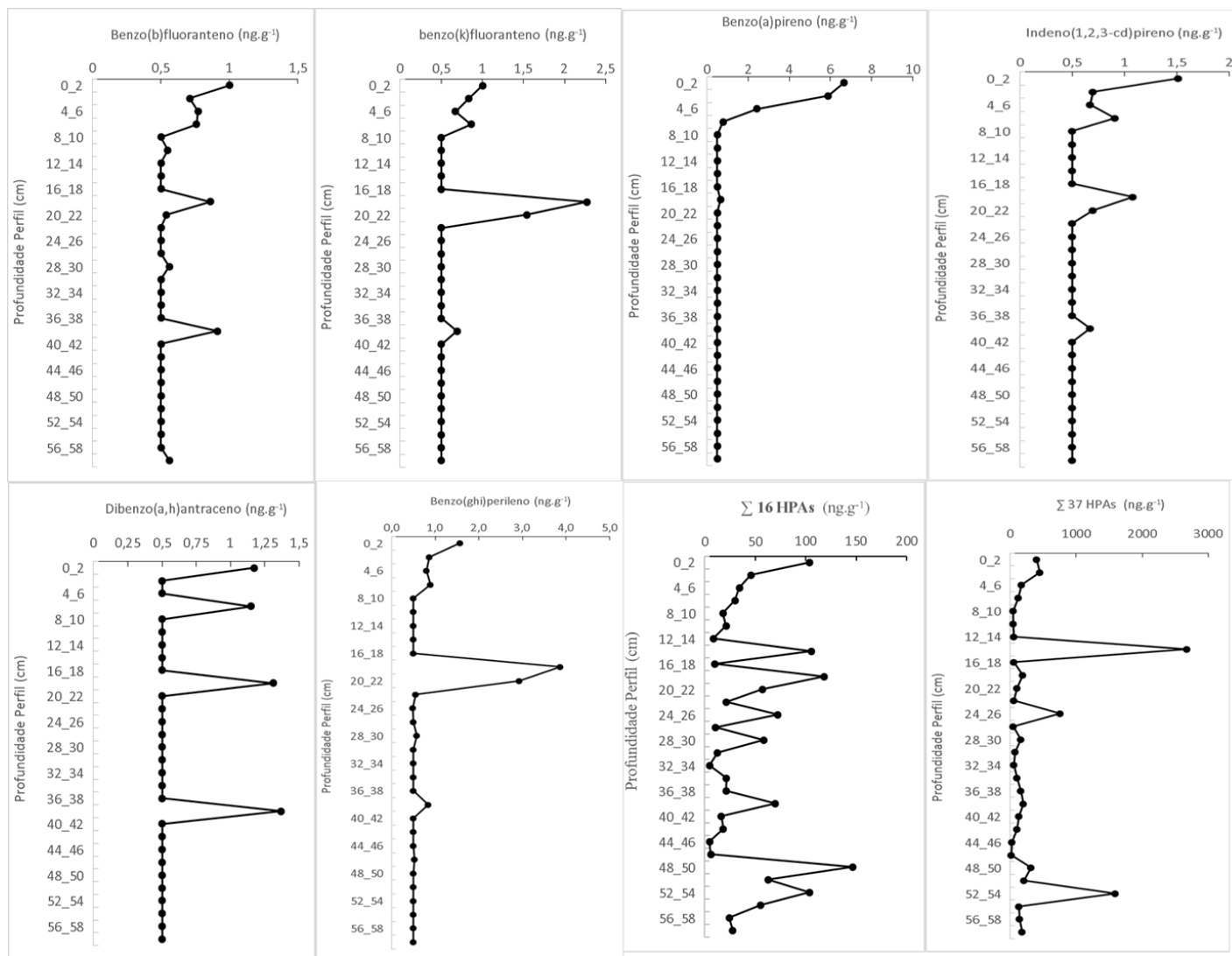


Tabela 14 - Resultados de HPAs (ng.g<sup>-1</sup>) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	0_2	2_4	4_6	6_8	8_10	10_12	12_14	14_16	16_18	18_20
<b>N</b>	62,64	7,84	8,42	3,26	2,84	9,70	6,08	5,52	6,96	24,96
<b>C1N</b>	3,62	3,64	1,59	<LQ	<LQ	<LQ	2,43	3,46	2,80	15,40
<b>C2N</b>	6,22	6,25	3,40	1,66	1,83	1,12	2,39	29,99	2,28	6,72
<b>C3N</b>	12,67	12,72	4,37	1,75	1,54	0,90	2,66	130,96	2,90	4,36
<b>C4N</b>	21,78	23,24	6,86	2,92	2,07	1,26	6,42	192,98	6,17	8,32
<b>Acef</b>	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Ace</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	0,50	<LD	<LQ
<b>Flu</b>	2,35	6,60	4,98	5,11	3,08	1,81	<LQ	12,58	<LQ	18,10
<b>C1Flu</b>	8,33	8,97	4,10	2,13	1,54	1,20	2,24	46,09	1,92	2,92
<b>C2Flu</b>	12,22	22,65	9,69	4,59	2,49	2,26	3,91	130,98	3,00	3,28
<b>C3Flu</b>	41,28	48,23	22,04	9,68	<LD	<LD	6,62	237,82	8,28	8,13
<b>DBT</b>	1,83	3,34	0,81	0,61	<LD	<LQ	<LD	35,65	<LD	0,61
<b>C1DBT</b>	17,63	22,92	5,93	4,16	1,34	1,42	8,42	230,59	7,20	7,27
<b>C2DBT</b>	36,30	73,67	19,36	15,26	1,39	1,40	1,87	569,45	2,93	2,27
<b>C3DBT</b>	21,88	77,29	19,52	18,77	<LD	<LQ	<LQ	498,88	<LD	<LD
<b>Fen</b>	7,90	7,08	4,06	2,85	2,22	1,87	1,08	44,76	1,78	7,04
<b>C1Fen</b>	22,39	16,60	5,34	4,14	3,09	2,17	<LD	134,45	2,26	2,11
<b>C2Fen</b>	37,13	28,36	10,10	7,45	5,27	3,47	1,82	180,05	3,62	3,04
<b>C3Fen</b>	26,44	20,66	7,46	6,17	4,44	2,71	1,88	102,05	1,97	2,28
<b>C4Fen</b>	5,85	15,88	6,36	6,12	4,68	3,10	4,02	33,68	2,63	3,21
<b>Ant</b>	0,74	0,83	0,74	0,67	0,73	0,68	0,74	3,00	0,69	1,18
<b>Ft</b>	7,99	6,60	4,98	5,11	3,08	1,81	<LQ	12,58	<LQ	18,10
<b>Pi</b>	10,99	8,69	4,60	3,48	5,25	2,05	<LQ	23,29	<LQ	36,58
<b>C1Pi</b>	4,23	3,70	1,63	1,60	1,02	0,58	0,70	6,89	0,72	0,84
<b>C2Pi</b>	3,34	3,84	1,29	1,33	<LD	<LD	<LD	6,87	<LD	<LD
<b>BaA</b>	0,84	1,12	0,96	1,30	0,70	0,70	0,66	0,83	0,64	1,08
<b>Cri</b>	1,64	1,61	0,78	1,15	<LQ	<LQ	<LD	1,33	<LD	<LQ
<b>C1Cri</b>	1,36	1,61	0,97	1,14	<LD	<LQ	<LD	1,53	<LD	<LD
<b>C2Cri</b>	1,70	0,88	<LD	0,61	<LD	<LD	<LD	0,82	<LD	0,63
<b>Per</b>	2,76	2,36	1,83	2,22	<LD	1,27	<LD	1,05	<LD	2,13
<b>BbFt</b>	1,00	0,71	0,77	0,76	<LD	0,55	<LD	<LQ	<LD	0,86
<b>BkFt</b>	1,00	0,83	0,67	0,86	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	2,27
<b>BePi</b>	0,77	0,58	0,58	0,91	<LD	0,56	<LD	<LQ	<LD	1,86
<b>BaPi</b>	6,65	5,89	2,43	0,78	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,65
<b>I-Pi</b>	1,51	0,70	0,67	0,91	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,08
<b>DBahA</b>	1,17	<LD	<LD	1,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,31
<b>BghiPe</b>	1,56	0,86	0,80	0,88	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	3,86
<b>TOTAL 16 HPAs</b>	<b>103,85</b>	<b>45,59</b>	<b>34,17</b>	<b>29,78</b>	<b>17,91</b>	<b>20,98</b>	<b>8,56</b>	<b>105,44</b>	<b>10,07</b>	<b>118,13</b>
<b>TOTAL HPAs</b>	<b>397,71</b>	<b>446,75</b>	<b>168,09</b>	<b>121,49</b>	<b>49,1</b>	<b>42,59</b>	<b>53,94</b>	<b>2678,6</b>	<b>58,75</b>	<b>192,45</b>
<b>Recuperação (%)</b>	91	109	96	111	70	109	87	121	76	87

Legenda: **N**: Naftaleno; **C1N**: C1 naftaleno; **C2N**: C2 naftaleno; **C3N**: C3 naftaleno; **C4N**: C4 naftaleno; **Ace**: Acenafteno; **Acef**: Acenaftileno; **Flu**: Fluoreno; **C1Flu**: C1 fluoreno; **C2Flu**: C2 fluoreno; **C3Flu**: C3 fluoreno; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT**: C1 dibenzotiofeno; **C2DBT**: C2 dibenzotiofeno; **C3DBT**: C3 dibenzotiofeno; **Fen**: Fenantreno; **C1Fen**: C1 fenantreno; **C2Fen**: C2 fenantreno; **C3Fen**: C3 fenantreno; **C4Fen**: C4 fenantreno; **Ant**: Antraceno; **Ft**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **C1Pi**: C1 pireno; **C2Pi**: C2 pireno; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **C1Cri**: C1 criseno; **C2Cri**: C2 criseno; **BbFt**: Benzo(b)fluoranteno; **BkFt**: benzo(k)fluoranteno; **BaPi**: Benzo(a)pireno; **Per**: Perileno **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DBahA**: Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe**: Benzo(ghi)perileno;

Tabela 14 - (continuacao) Resultados de HPAs, em ng.g<sup>-1</sup>, nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	20_22	22_24	24_26	26_28	28_30	30_32	32_34	34_36	36_38	38_40
<b>N</b>	5,94	9,55	5,75	8,79	44,18	4,87	0,71	11,26	7,69	47,15
<b>C1N</b>	2,12	4,93	4,48	3,63	22,38	2,44	<LQ	15,36	12,84	31,81
<b>C2N</b>	2,63	3,50	32,59	2,58	13,57	2,50	1,12	12,94	15,53	18,93
<b>C3N</b>	2,29	3,12	95,05	2,66	11,47	3,54	2,86	9,54	16,46	13,68
<b>C4N</b>	4,82	5,83	86,37	6,09	20,29	5,77	4,88	9,47	18,30	26,52
<b>Acef</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ
<b>Ace</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Flu</b>	11,29	1,44	8,16	<LQ	1,89	1,19	<LQ	1,26	1,53	1,80
<b>C1Flu</b>	1,79	1,83	21,60	1,39	2,85	1,38	1,18	2,12	2,70	3,63
<b>C2Flu</b>	2,18	2,02	50,32	1,77	2,94	2,86	2,84	3,23	5,19	4,24
<b>C3Flu</b>	8,46	<LD	64,01	4,50	5,59	5,78	5,48	7,24	13,27	9,10
<b>DBT</b>	<LQ	<LQ	1,59	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,10	0,59
<b>C1DBT</b>	4,74	1,01	6,44	4,85	13,59	4,50	2,90	3,91	6,06	3,01
<b>C2DBT</b>	1,87	2,63	18,22	1,28	2,42	4,86	7,61	1,94	14,17	3,71
<b>C3DBT</b>	<LD	<LQ	20,22	<LD	<LQ	4,89	8,15	<LD	14,68	<LQ
<b>Fen</b>	2,85	2,09	31,04	0,76	2,41	1,55	0,85	2,39	2,40	4,45
<b>C1Fen</b>	1,57	0,89	87,97	<LD	1,42	4,11	2,15	3,48	3,94	1,27
<b>C2Fen</b>	2,59	1,77	113,08	1,57	2,23	6,58	3,52	5,73	6,17	2,20
<b>C3Fen</b>	2,65	2,07	56,03	1,41	1,80	3,87	2,34	4,82	5,18	1,93
<b>C4Fen</b>	3,99	2,33	19,37	2,72	4,08	3,41	1,57	4,57	4,05	3,47
<b>Ant</b>	0,97	0,68	2,54	0,59	0,67	0,57	0,52	0,65	0,69	0,85
<b>Ft</b>	11,29	1,44	8,16	<LQ	1,89	1,19	<LQ	1,26	1,53	1,80
<b>Pi</b>	16,93	3,91	14,06	<LQ	3,30	1,42	0,84	3,77	4,36	6,70
<b>C1Pi</b>	0,78	0,75	3,87	0,60	0,99	0,62	<LQ	0,73	0,81	0,69
<b>C2Pi</b>	<LD	<LD	3,79	<LD	<LD	0,52	<LQ	0,66	0,72	<LD
<b>BaA</b>	0,76	0,69	0,72	0,65	0,73	0,66	0,67	0,68	0,68	0,89
<b>Cri</b>	<LQ	<LD	0,56	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
<b>C1Cri</b>	<LD	<LD	0,74	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD
<b>C2Cri</b>	0,51	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Per</b>	1,49	1,08	1,00	<LD	1,23	1,07	1,00	<LD	1,11	1,83
<b>BbFt</b>	0,54	<LQ	<LQ	<LD	0,56	<LQ	<LQ	<LD	0,50	0,91
<b>BkFt</b>	1,54	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	0,69
<b>BePi</b>	1,28	<LD	<LD	<LD	0,71	<LQ	<LQ	<LD	0,51	0,52
<b>BaPi</b>	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
<b>I-Pi</b>	0,70	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	0,67
<b>DBahA</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,37
<b>BghiPe</b>	2,92	0,54	0,48	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	0,84
<b>TOTAL 16 HPAs</b>	<b>56,96</b>	<b>21,41</b>	<b>72,48</b>	<b>10,79</b>	<b>58,16</b>	<b>12,53</b>	<b>4,59</b>	<b>21,27</b>	<b>21,00</b>	<b>69,79</b>
<b>TOTAL HPAs</b>	<b>101,49</b>	<b>54,1</b>	<b>758,21</b>	<b>45,84</b>	<b>163,76</b>	<b>70,15</b>	<b>51,19</b>	<b>107,01</b>	<b>162,17</b>	<b>195,25</b>
<b>Recuperação (%)</b>	81	86	103	90	94	84	96	104	95	92

Legenda: **N**: Naftaleno; **C1N**: C1 naftalenos; **C2N**: C2 naftalenos; **C3N**: C3 naftalenos; **C4N**: C4 naftalenos; **Ace**: Acenafteno; **Acef**: Acenaftileno; **Flu**: Fluoreno; **C1Flu**: C1 fluorenos; **C2Flu**: C2 fluorenos; **C3Flu**: C3 fluorenos; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT**: C1 dibenzotiofenos; **C2DBT**: C2 dibenzotiofenos; **C3DBT**: C3 dibenzotiofenos; **Fen**: Fenantreno; **C1Fen**: C1 fenantrenos; **C2Fen**: C2 fenantrenos; **C3Fen**: C3 fenantrenos; **C4Fen**: C4 fenantrenos; **Ant**: Antraceno; **Ft**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **C1Pi**: C1 pirenos; **C2Pi**: C2 pirenos; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **C1Cri**: C1 crisenos; **C2Cri**: C2 crisenos; **BbFt**: Benzo(b)fluoranteno; **BkFt**: benzo(k)fluoranteno; **BaPi**: Benzo(a)pireno; **Per**: Perileno **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DBahA**: Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe**: Benzo(ghi)perileno;



Tabela 14 - (continuacao) Resultados de HPAs, em ng.g<sup>-1</sup>, nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	40_42	42_44	44_46	46_48	48_50	50_52	52_54	54_56	56_58	58_60
<b>N</b>	8,26	8,55	1,40	2,02	108,53	60,63	8,84	32,94	17,51	13,72
<b>C1N</b>	6,68	6,68	<LQ	<LQ	50,90	32,20	2,38	13,97	7,30	10,14
<b>C2N</b>	6,96	6,36	0,62	0,97	18,67	14,02	10,12	6,54	4,79	5,59
<b>C3N</b>	7,57	7,08	0,63	<LD	11,26	14,78	36,55	6,37	5,81	6,53
<b>C4N</b>	9,80	9,28	<LD	<LD	22,54	32,85	53,94	13,73	14,47	21,13
<b>Acef</b>	<LQ	<LQ	<LD	<LD	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Ace</b>	<LQ	<LQ	<LD	<LD	0,59	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,33
<b>Flu</b>	0,82	0,88	<LQ	<LQ	4,85	<LQ	15,64	2,88	0,58	4,91
<b>C1Flu</b>	1,97	2,13	0,94	0,82	3,43	3,92	13,66	2,16	1,91	7,46
<b>C2Flu</b>	3,96	3,25	1,96	<LD	4,68	4,52	46,21	3,22	3,06	7,44
<b>C3Flu</b>	<LD	8,67	<LD	<LD	19,62	10,66	115,51	12,07	11,44	5,85
<b>DBT</b>	1,53	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	12,32	<LQ	<LD	8,42
<b>C1DBT</b>	9,87	4,48	<LD	<LQ	12,39	17,58	94,31	4,15	13,79	4,16
<b>C2DBT</b>	20,14	2,85	<LD	0,90	4,29	4,17	275,25	3,94	4,10	3,45
<b>C3DBT</b>	19,01	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	281,52	<LQ	<LQ	6,11
<b>Fen</b>	2,50	3,01	0,83	0,88	5,94	1,01	25,42	2,91	1,36	4,36
<b>C1Fen</b>	4,81	6,00	1,56	0,73	1,81	1,81	106,60	1,30	1,95	6,78
<b>C2Fen</b>	8,52	10,45	3,96	1,23	3,13	2,38	215,56	2,56	3,27	7,34
<b>C3Fen</b>	6,19	6,70	5,32	1,57	3,66	2,94	141,78	2,61	2,86	7,68
<b>C4Fen</b>	5,41	5,64	4,31	0,93	9,26	5,77	52,66	6,80	5,41	8,5
<b>Ant</b>	0,66	0,65	0,60	0,56	0,90	0,85	2,41	0,65	0,71	1,12
<b>Ft</b>	0,82	0,88	<LQ	<LQ	4,85	<LQ	15,64	2,88	0,58	4,91
<b>Pi</b>	2,60	3,43	<LQ	<LQ	20,12	<LQ	31,52	12,42	1,64	5,03
<b>C1Pi</b>	0,99	1,13	1,27	0,60	1,16	1,12	9,77	0,91	19,46	18,68
<b>C2Pi</b>	0,83	1,11	2,01	<LD	<LD	<LD	11,55	<LD	18,70	7,97
<b>BaA</b>	0,69	0,70	0,73	0,65	<LD	<LD	0,96	0,68	0,70	1,28
<b>Cri</b>	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	2,01	<LD	<LD	<LD
<b>C1Cri</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,00	<LD	<LD	<LD
<b>C2Cri</b>	<LD	<LD	0,90	<LD	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	1,39
<b>Per</b>	<LD	<LD	1,10	1,21	<LD	<LD	1,14	<LD	1,22	1,38
<b>BbFt</b>	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	0,56
<b>BkFt</b>	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
<b>BePi</b>	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
<b>BaPi</b>	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
<b>I-Pi</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
<b>DBahA</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>BghiPe</b>	<LQ	<LQ	<LD	0,52	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
<b>TOTAL 16 HPAs</b>	<b>16,35</b>	<b>18,10</b>	<b>4,65</b>	<b>5,83</b>	<b>146,27</b>	<b>62,49</b>	<b>103,59</b>	<b>55,36</b>	<b>24,31</b>	<b>27,65</b>
<b>TOTAL HPAs</b>	<b>130,59</b>	<b>99,91</b>	<b>28,14</b>	<b>13,59</b>	<b>313,07</b>	<b>211,21</b>	<b>1586,16</b>	<b>135,69</b>	<b>142,62</b>	<b>183,22</b>
<b>Recuperação (%)</b>	88	87	90	83	68	81	101	84	92	107

Legenda: **N**:Naftaleno; **C1N**: C1 naftaleno; **C2N**: C2 naftaleno; **C3N**: C3 naftaleno; **C4N**: C4 naftaleno; **Ace**: Acenafteno; **Acef**: Acenaftileno; **Flu**: Fluoreno; **C1Flu**: C1 fluoreno; **C2Flu**: C2 fluoreno; **C3Flu**: C3 fluoreno; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT**: C1 dibenzotiofeno; **C2DBT**: C2 dibenzotiofeno; **C3DBT**: C3 dibenzotiofeno; **Fen**: Fenantreno; **C1Fen**: C1 fenantreno; **C2Fen**: C2 fenantreno; **C3Fen**: C3 fenantreno; **C4Fen**: C4 fenantreno; **Ant**: Antraceno; **Ft**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **C1Pi**: C1 pireno; **C2Pi**: C2 pireno; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **C1Cri**: C1 criseno; **C2Cri**: C2 criseno; **BbFt**: Benzo(b)fluoranteno; **BkFt**: benzo(k)fluoranteno; **BaPi**: Benzo(a)pireno; **Per**: Perileno **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DBahA**: Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe**: Benzo(ghi)perileno;

A introdução de HPAs em sistemas aquáticos e, conseqüentemente, nos sedimentos pode ocorrer por diferentes fontes, na tentativa de traçar essas fontes, se tem utilizado razões envolvendo diferentes HPAs (SILVA *et al.*, 2007; WAGENER *et al.*, 2010; DONG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015). A Tabela 15, apresenta os somatórios, percentuais e diversas razões diagnósticas utilizadas nas estimativas de fontes de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

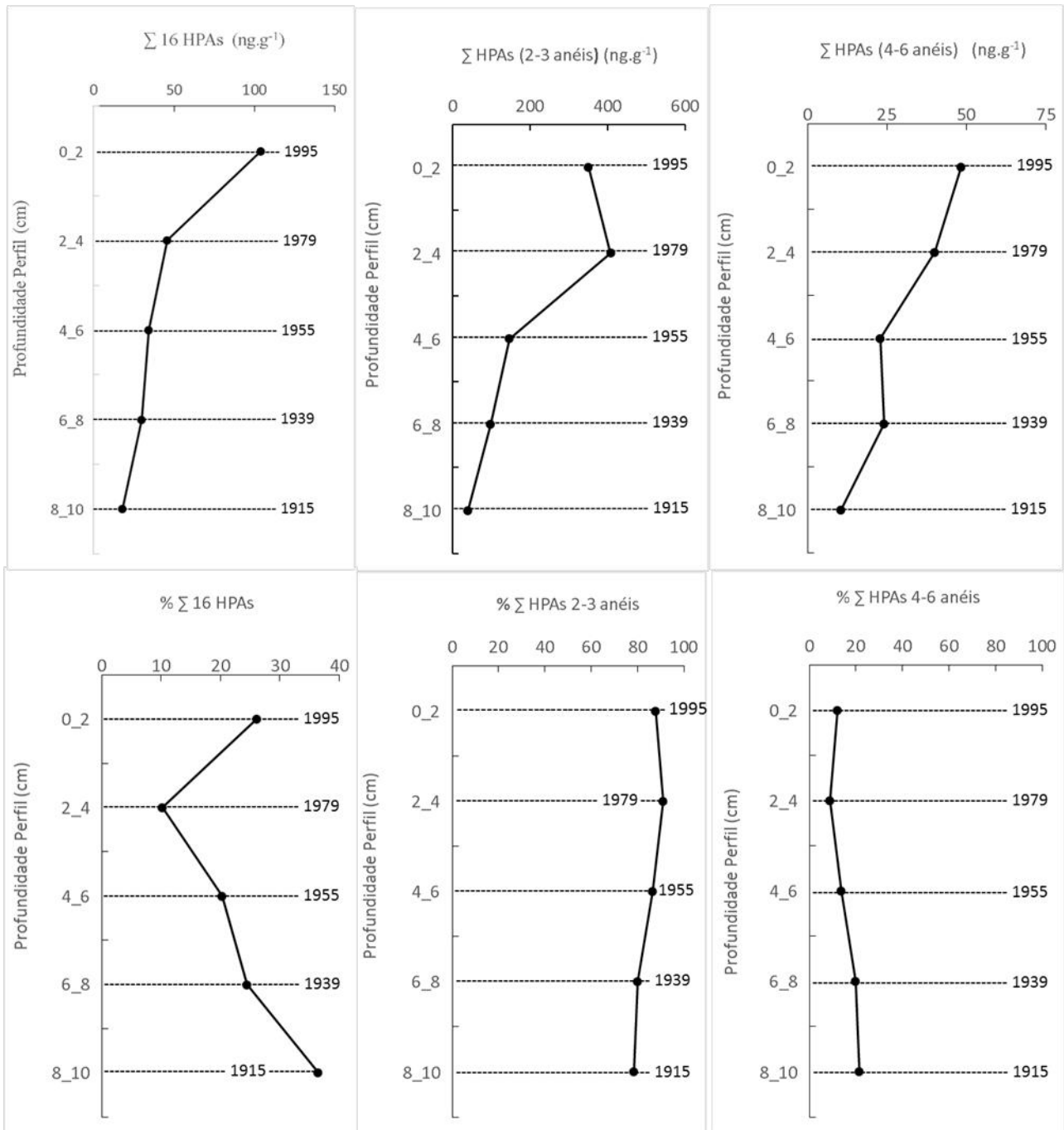
Tabela 15 - Somatórios, percentuais e razões diagnósticas utilizadas nas determinações de fontes de HPAs nas cinco primeiras camadas (cm) do perfil sedimentar.

<b>Somatórios e percentuais de HPAs</b>	<b>0_2</b>	<b>2_4</b>	<b>4_6</b>	<b>6_8</b>	<b>8_10</b>
	<b>1995</b>	<b>1979</b>	<b>1955</b>	<b>1939</b>	<b>1915</b>
$\Sigma$ 16 HPAs (ng.g <sup>-1</sup> )	103,9	45,6	34,2	29,8	17,9
$\Sigma$ 37 HPAs (ng.g <sup>-1</sup> )	397,7	446,8	168,1	121,5	49,1
% $\Sigma$ 16 HPAs	26,1	10,2	20,3	24,5	36,5
$\Sigma$ HPAs (2-3 anéis) (ng.g <sup>-1</sup> )	349,2	406,8	145,1	97,3	38,6
$\Sigma$ HPAs (5 anéis) (ng.g <sup>-1</sup> )	13,4	10,4	6,3	6,7	0,0
$\Sigma$ HPAs (4-6 anéis) (ng.g <sup>-1</sup> )	48,5	40,0	23,0	24,2	10,6
% $\Sigma$ HPAs (2-3 anéis)	87,8	91,1	86,3	80,1	78,5
% $\Sigma$ HPAs (4-6 anéis)	12,2	8,9	13,7	19,9	21,5
<b>Razões diagnósticas de HPAs</b>					
$\Sigma$ HPAs (2-3 anéis) / $\Sigma$ HPAs (4-6	7,20	10,17	6,32	4,02	3,65
$\Sigma$ HPAs (4-6 anéis) / $\Sigma$ 16 HPAs	0,47	0,88	0,67	0,81	0,59
BaA / (BaA + Cri)	0,35	0,41	0,55	0,53	0,58
IP / (IP + BghiP)	0,49	0,45	0,46	0,50	-
Fen / Ant	10,68	8,53	5,49	4,25	3,04
Ft / Pi	0,73	0,76	1,08	1,47	0,59
An / (Fe + An)	0,09	0,10	0,15	0,19	0,25
Bfi / (Bfi + BePi)	0,56	0,55	0,57	0,50	-
Ft / (Ft + Pi)	0,42	0,43	0,52	0,59	0,37
Cri / BaA	1,95	1,44	0,81	0,88	0,71
% Per / $\Sigma$ HPAs (5 anéis)	20,67	22,76	29,14	33,23	-
C0 / (C0 + C1)	0,26	0,30	0,43	0,41	0,42

O  $\Sigma$  HPAs (2-3 anéis) consiste na soma das concentrações dos HPAs de menor peso molecular, contendo de 2 a 3 anéis aromáticos. Corresponde a sete compostos e seus isômeros dentre os 37 HPAs analisados. Esses compostos mais leves são encontrados no petróleo e seus derivados em maiores quantidades do que os HPAs com mais de três anéis. Sendo os primeiros normalmente associados à introdução de combustíveis fósseis. Entretanto também podem estar associados a processos de combustão de biomassa (YUNKER; MACDONALD, 2004). O  $\Sigma$  HPAs (4-6 anéis) consiste na soma dos HPAs mais pesados. Compreende 10 dentre os 37 HPAs analisados. Embora o perileno seja um HPA com seis anéis, a concentração desse composto não foi incluída, visto que ele pode estar associado a fontes naturais.

Os compostos de menor peso molecular foram predominantes em todo o perfil sedimentar. Esses compostos costumam estar presente em menor percentual no sedimento, pois são mais facilmente associados a partículas coloidais que tendem a ficar suspensas na água (KAFILZADEH *et al.*, 2011). Porém, quando compostos de baixa massa molecular estão presentes no sedimento em maior concentração costumam indicar a presença de petróleo e derivados, sendo associados à introdução de combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 1999). Entretanto, também podem estar associados a processos de combustão (YUNKER; MACDONALD, 2003). O percentual do  $\Sigma$  HPAs (2-3 anéis) em relação ao total de HPAs variou de 78 a 91%. Pode-se perceber uma redução das concentrações após o final da década de 1970. Um efeito contrário a este, para o mesmo período, ocorreu ao  $\Sigma$  16HPAs sugerindo uma alteração das fontes desses compostos para o sedimento da lagoa da Parangaba (Figura 18).

Figura 18: Distribuição de somatórios e percentuais de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



Foram utilizadas 12 razões diagnósticas de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar na tentativa de inferir sobre as possíveis fontes desses HPAs para a lagoa da Parangaba (Tabela 15) e suas distribuições estão expressas na Figura 19.

Figura 19: Distribuição das razões diagnósticas de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).

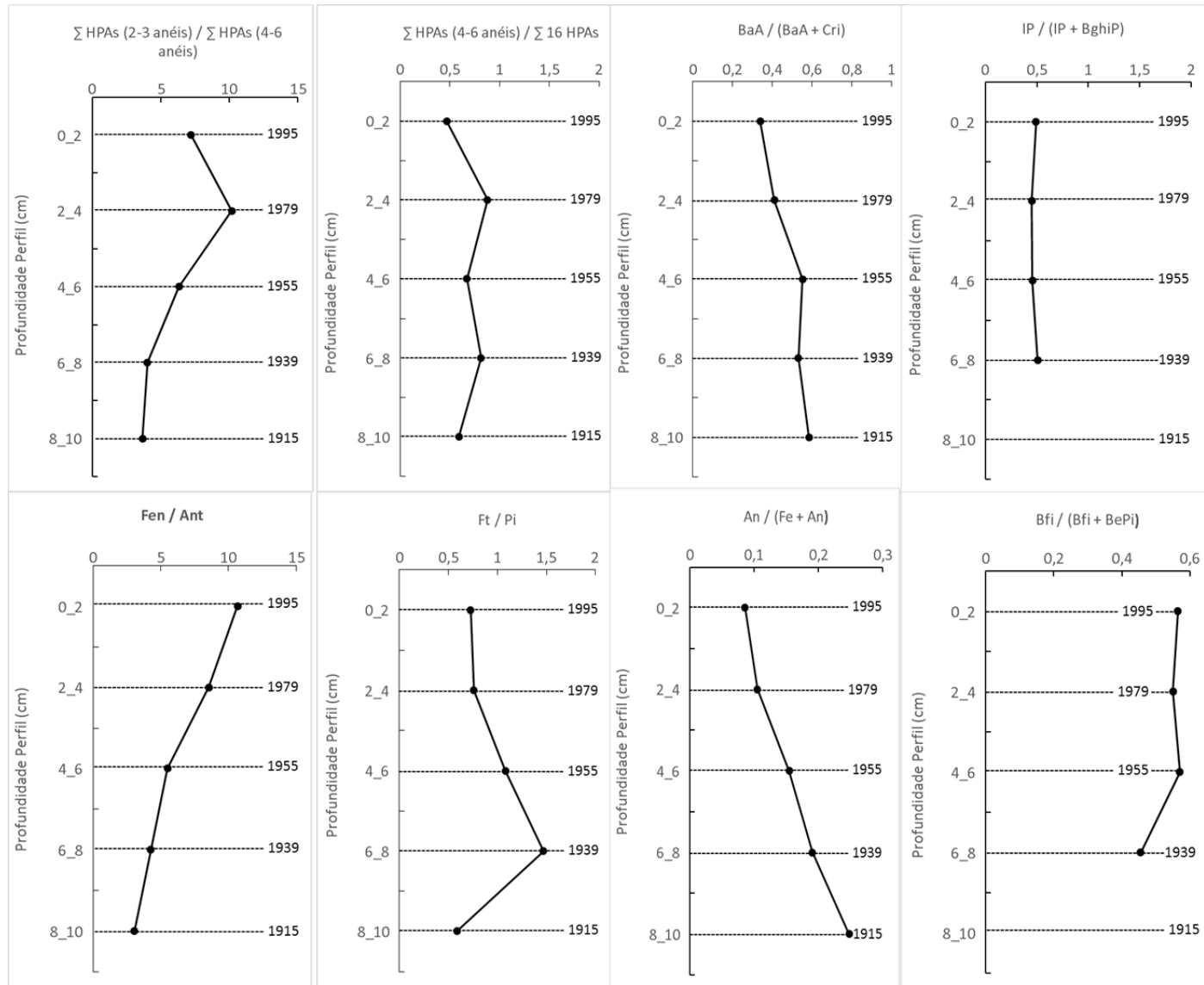
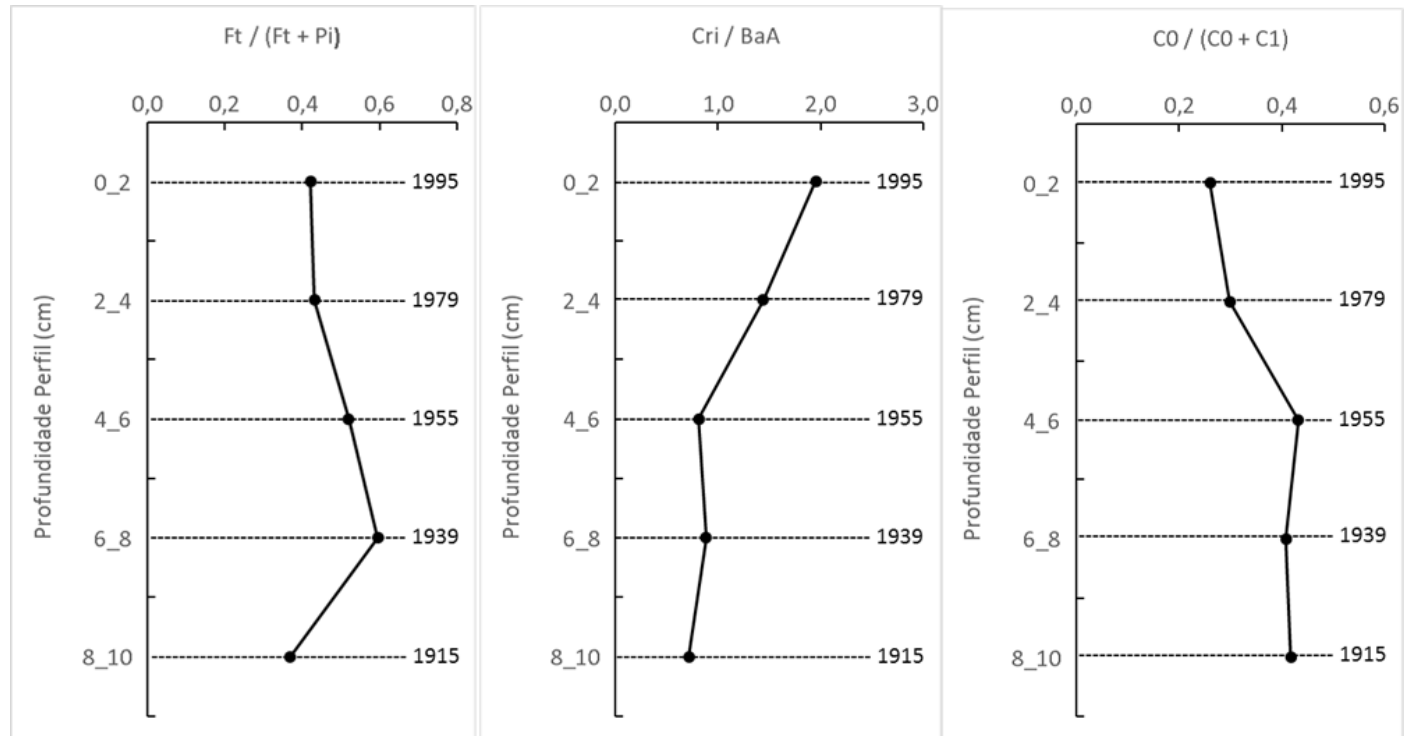


Figura 19: (Continuação) Distribuição das razões diagnósticas de HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



A primeira razão aplicada relaciona a concentração de hidrocarbonetos de baixa massa molecular (2 a 3 anéis aromáticos) e alta massa molecular (4 a 6 anéis aromáticos). O predomínio de HPAs 2-3 anéis é indicativo de hidrocarbonetos de origem petrogênica (petróleo bruto e diferentes tipos de óleos derivados), já quando predominam HPAs 4-6 anéis, a origem pode ser pirogênica (resultante da queima (SILVA *et al.*, 2007). O cálculo dessa razão para as amostras estudadas apresentou valores bem maiores que a unidade para todo o perfil, variando de 3,7 a 10,2, indicando origem petrogênica para os HPAs.

Para a razão  $\sum$  HPAs (4-6 anéis) /  $\sum$  16 HPAs, na qual os HPAs de 4 a 6 anéis podem corresponder a aproximadamente 100% dos HPAs prioritários pela USEPA, para valores <1, o indicativo é de origem pirogênica. Para essa razão os valores variaram de 0,5 a 0,9 indicando origem pirogênica e contrariando o resultado da razão anterior. As razões nem sempre retornam as mesmas fontes. Isso pode ser explicado pelas várias maneiras que os HPAs são introduzidos no meio ambiente, de maneira tal que a assinatura característica de uma fonte pode ser obscurecida por outra fonte (LIMA, FARRINGTON E REDDY, 2005).

Outra relação bastante utilizada também nos estudos recentes é a razão BaA/(BaA+Cri), quando apresenta resultados < 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas. Quando o valor dessa razão varia entre 0,20 e 0,35 não é possível discriminar a fonte, enquanto valores superiores a 0,35 são associados a processos de combustão de petróleo e derivados e também de biomassa (YUNKER *et al.*, 2002). Os resultados para essa razão em todas as camadas estudadas neste trabalho foi > 0,35, sugerindo aporte pirogênico.

Assim como na razão, BaA (Ba +Cri), para IP/(IP+BghiP) < 0,20 também são associados a fontes petrogênicas. Valores entre 0,20 e 0,50 sugerem a combustão de gasolina, querosene, diesel e óleos crus, enquanto valores > 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão (SOUZA *et al.*, 2015). Foram encontrados valores variando entre 0,4 e 0,5 para essa razão, corroborando o resultado da razão anterior que indicou processos de combustão de petróleo e derivados.

A razão Fen/Ant indica processos pirogênicos para valores < 10. Para as amostras analisadas, apenas na fração que corresponde ao topo do testemunho, a razão superou o valor de 10. E no caso da razão Ft/Pi que sugere fontes pirogênicas para valores < 1, foram obtidos 1,1 e 1,5 para as frações 4-6 e 6-8, respectivamente (BARRA *et al.*, 2009; SHREADAH *et al.*, 2011). Para as frações mais recentes, de 2-4 e 0-2 cm a razão foi < 1,0.

Yunker *et al.*, (2002), mostram valores para a razão An/(Fe+An), de uma série de amostras associadas a fontes petrogênicas e de combustão. Em geral, pode-se concluir que An/(Fe+An) < 0,10 é indicativo de petróleo (óleo cru, combustíveis, diesel e querosene),



enquanto que  $An/(Fe+An) > 0,10$  indica a predominância de processos de combustão (queima de diferentes tipos de carvão, biomassa e óleo cru). Os valores de  $An/(Fe+An)$  entre 0,1 e 0,2 podem ser associados à queima e introdução de alguns tipos de óleo diesel, combustíveis, óleo de xisto e de petróleo bruto, embora valores de  $An/(Fe+An) < 0,1$  sejam mais associados com estas fontes. Todas as frações, com exceção do topo do testemunho, apresentaram valores  $> 0,1$  para essa razão, mais uma vez indicando a predominância de processos de combustão, porém mais associada à queima de biomassa e carvão.

A razão  $Bfi/(Bfi+BePi)$  também sugere fonte pirogênica para valores  $> 0,5$  (WAGENER *et al.*, 2010) e todos os valores analisados no testemunho superaram esse valor.

Os valores inferiores a 0,50 para a razão  $Ft/(Ft+Pi)$  foram encontrados na maioria de amostras de petróleo e derivados, assim como na combustão de gasolina, diesel, petróleo bruto, e emissões provenientes de carros e caminhões (quando  $Ft/(Ft+Pi)$  está entre 0,4 e 0,5), enquanto valores superiores a 0,50 são associados a processos de combustão de querosene, de biomassa vegetal e da maioria dos tipos de carvão (vegetal, coque e betuminoso) (SANY *et al.*, 2014). Para as amostras referentes às duas primeiras camadas do testemunho os valores dessa razão ficaram entre 0,4 e 0,5, indicando novamente fontes pirogênicas, porém para as frações de 4-6 e de 6-8 cm essa razão foi  $> 0,5$  indicando também fontes pirogênicas, mas de biomassa de vegetal e/ou carvão. Contrariando os resultados da razão anterior. A razão  $Cri/BaA$ , foi  $> 1,0$  para as duas primeiras frações, sugerindo que os processos atuantes não são de ordem pirogênica (DONG *et al.*, 2012).

A razão da porcentagem da concentração de Per pela concentração total de HPAs de cinco anéis aromáticos ( $Per/\sum$  HPAs (5 anéis))  $> 10\%$  indica uma provável entrada do composto proveniente de diagênese, ou seja, naturalmente. Enquanto que uma razão  $< 10\%$  indica provável processo de origem antrópica (TOLOSA *et al.*, 2004). E para todas as frações do perfil estudado essa razão foi  $> 10\%$ . Concentrações elevadas de perileno têm sido relacionadas com sedimentos anóxicos com alta produtividade biológica (MEIRE *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2014).

A última razão avaliada foi  $C0/(C0+C1)$ , na qual são indicadas fontes petrogênicas para valores  $< 0,5$ , para valores entre 0,4 e 0,5 sugerem a combustão de derivados do petróleo e valores  $> 0,50$  são associados à combustão de biomassa e carvão (YUNKER *et al.*, 2002). Para as amostras analisadas, as duas primeiras frações aparecem com valores  $< 0,4$ , sugerindo fonte petrogênica ou combustão de derivados de petróleo e para as outras frações avaliadas os valores entre 0,4 e 0,5 sugerem maior probabilidade de associação com a queima de derivados de petróleo.

De modo geral, as razões diagnósticas utilizadas revelaram uma forte contribuição de fontes pirogênicas para as cinco frações do perfil avaliadas, com exceção de algumas indicações de fontes de combustão de biomassa e/ou carvão para determinadas frações do testemunho, citadas a seguir: A razão  $An/(Fe+An)$  para a fração de 0-2 cm, a razão  $Ft/(Ft+Pi)$  para as frações de 4-6 e 6-8 cm e a razão  $C0/(C0+C1)$  para as frações de 0-2 e 2-4 cm.

Embora o uso de razões envolvendo diversos HPAs seja largamente difundido em muitos trabalhos, não é recomendável centralizar a discussão dos resultados em função somente dessas razões. Como foi observado neste estudo e corroborado por diversos outros trabalhos (YUNKER *et al.*, 2002; LIMA, FARRINGTON E REDDY, 2005; WAGENER *et al.*, 2010; RAZA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015; KAFILZADEH, 2015) alguns índices apresentam valores iguais para indicar fontes distintas, como por exemplo a combustão e introdução de petróleo. Porém, a utilização de razões de HPAs, juntamente com outros parâmetros e a relação entre diversas razões acaba sendo uma ferramenta importante para o estudo da origem antrópica destes compostos.

Outras associações, relacionando as razões previamente calculadas, foram utilizadas com o objetivo de identificar com maior clareza as fontes de HPAs para a lagoa da Parangaba.

As razões  $An/(Fe+An)$ ,  $BaA/(BaA+Cri)$  e  $IP/(IP+BghiP)$  em função de  $Ft/(Ft+Pi)$  (Figura 20), sugerem fonte pirolítica de combustão de petróleo e derivados para todas as frações analisadas, com exceção da fração 8-10 cm, na razão  $An/(Fe+An)$  versus  $Ft/(Ft+Pi)$ . Neste caso a associação das duas razões apontam para fonte petrogênica ou de combustão de biomassa vegetal e/ou carvão.

A relação entre a razão  $Ft/(Ft+Pi)$  versus  $Fen/Ant$ , sugere a ocorrência de fontes mistas, de combustão de derivados de petróleo como diesel, gasolina, óleo combustível e combustão de biomassa vegetal e/ou carvão. A associação entre as razões  $IP/(IP+BghiP)$  versus  $BaA/(BaA+Cri)$  aponta somente para a queima de combustíveis de petróleo. Enquanto as associações entre as razões  $An/(Fe+An)$  e  $Ft/(Ft+Pi)$  versus  $C0/(C0+C1)$  indicam fonte petrogênica ou queima de biomassa vegetal e/ou carvão para todas as frações analisadas (Figura 21).

Figura 20: Gráficos entre razões envolvendo diferentes HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).

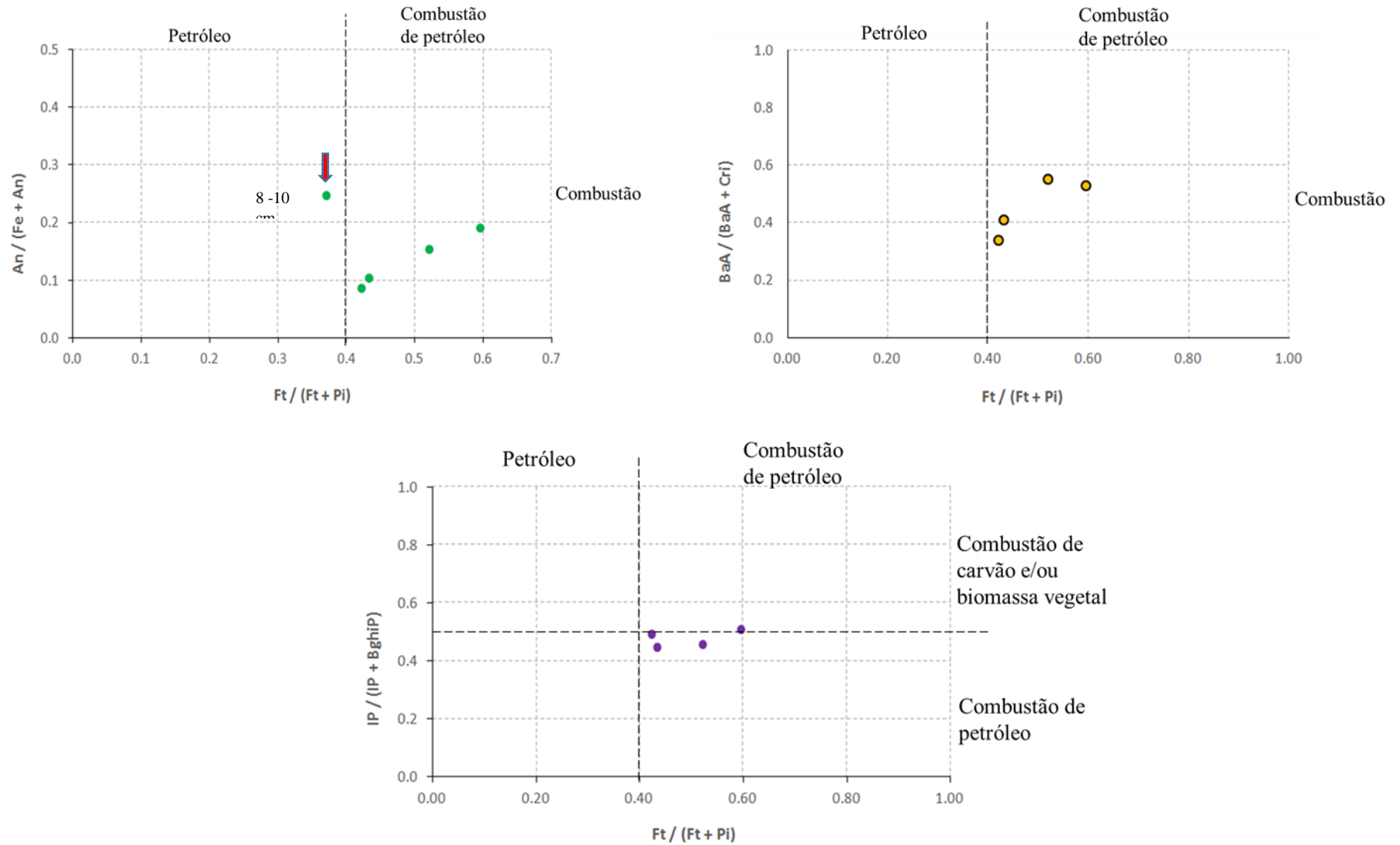
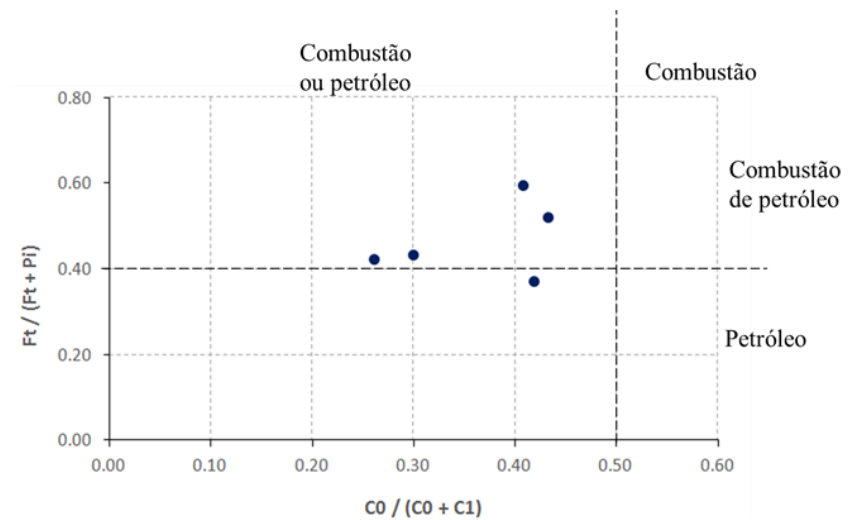
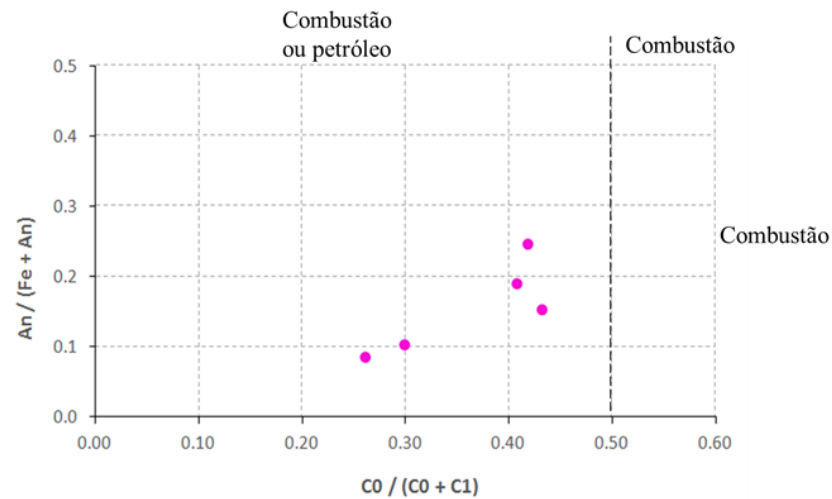
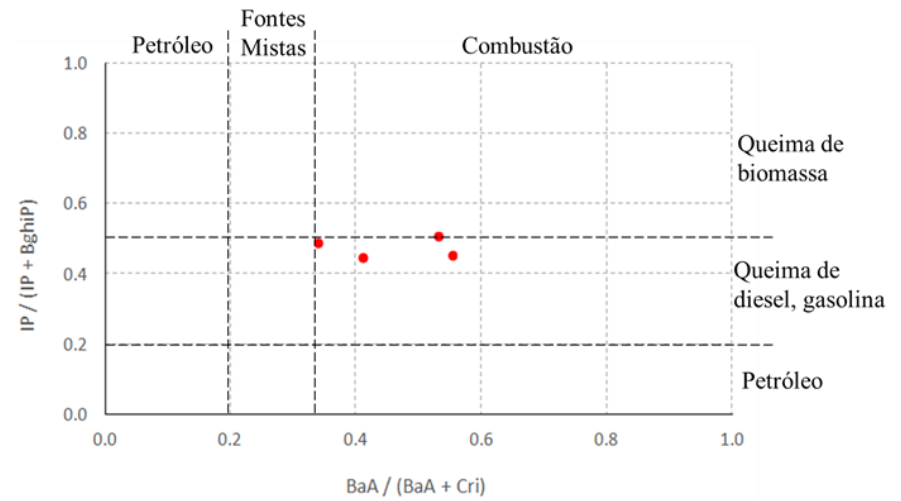
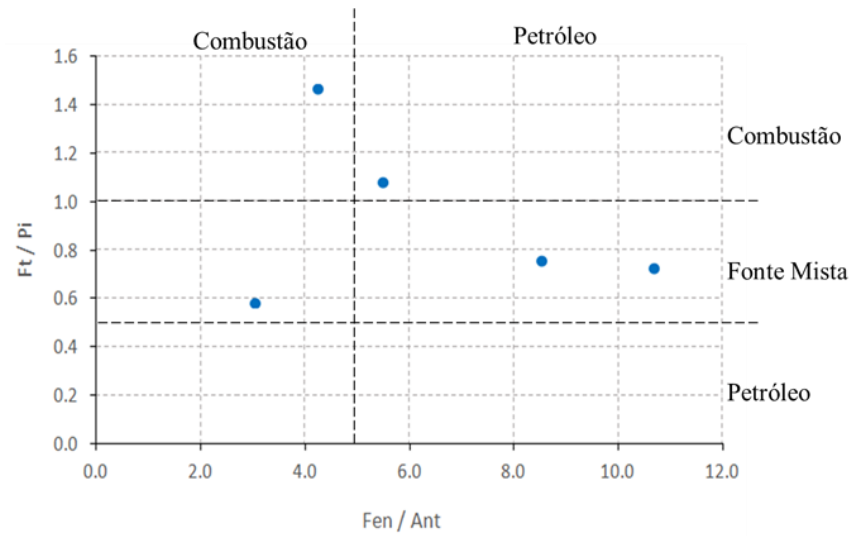
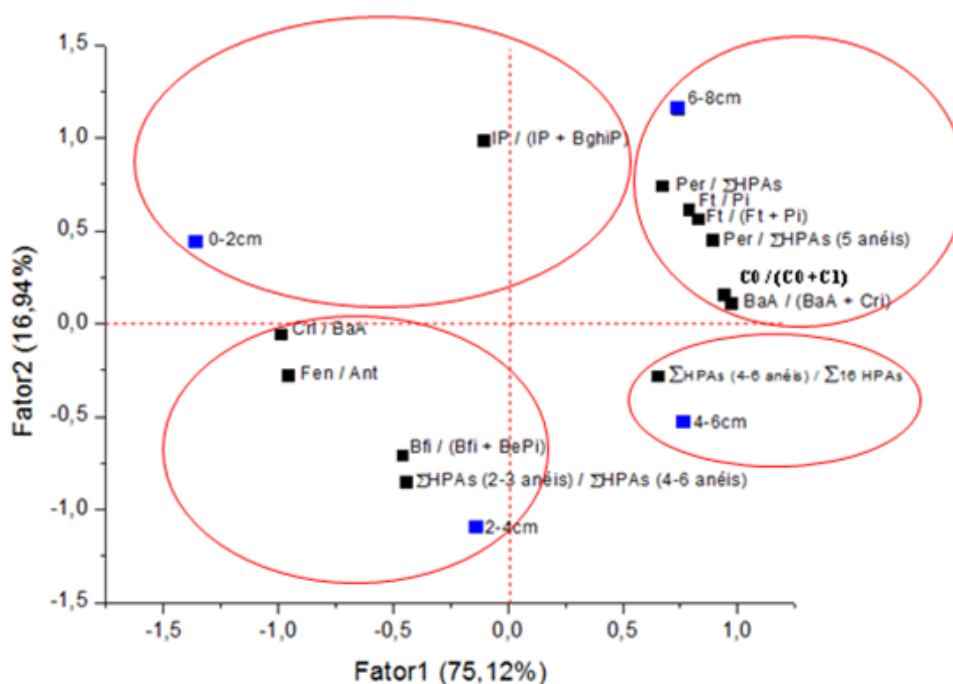


Figura 21: Gráficos entre razões envolvendo diferentes HPAs nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



Para os HPAs a ACP explicou 92% da variância original, com 75% para o Fator 1 e 17% para o Fator 2. A Figura 22 mostra a projeção das variáveis (razões diagnósticas e frações do testemunho sedimentar) sendo possível perceber uma divisão de quatro agrupamentos, onde para cada uma das quatro primeiras frações do testemunho, são apresentadas razões diagnósticas relacionadas. Para a fração de 0-2 cm a ACP mostra relação apenas com a razão  $IP / (IP + BghiP)$  e para essa fração a razão citada indica fonte pirogênica de HPAs. Já no agrupamento da fração de 2-4 cm, a relação ocorreu entre as razões  $\sum$  HPAs (2-3 anéis) /  $\sum$  HPAs (4-6 anéis),  $Cri / BaA$ ,  $Bfi / (Bfi + BePi)$ , e  $Fen / Ant$  e das 4 razões relacionadas, as duas primeiras razões citadas sugerem fontes petrogênicas, enquanto as outras duas razões apontam para fontes de combustão, principalmente de combustíveis fósseis. O agrupamento da fração de 4-6 cm, assim como a primeira fração, se correlaciona apenas com uma razão que aponta fontes pirogênicas para os HPAs ( $\sum$  HPAs (4-6 anéis) /  $\sum$  16 HPAs). No entanto, para a fração de 6-8 cm percebe-se uma relação com diversas razões, demonstrando que a influência vem de fontes mistas, ou seja, tanto de fontes pirogênicas com a queima de combustíveis fósseis ( $BaA / (BaA + Cri)$ ) e  $(C0 / C0 + C1)$ ), também pirogênicas pela queima de biomassa e/ou carvão ( $Ft / (Ft + Pi)$ ), ainda através de fontes petrogênicas ( $Ft / Pi$ ) e também naturais ( $\% Per / \sum$  HPAs (5 anéis)).

Figura 22: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado as razões diagnósticas de HPAs no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas (Fonte: O autor).



## 6.5 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos não são, usualmente, considerados tóxicos. Contudo a presença de concentrações elevadas destes compostos pode indicar a presença de produtos de origem antrópica.

A Tabela 16 apresenta as concentrações dos n-alcenos individuais, isoprenóides pristano e fitano, total de n-alcenos, hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (HC resolvidos), mistura complexa não resolvida (MCNR) e total de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos da lagoa da Parangaba. Os n-alcenos totais indicam a soma das concentrações de n-alcenos de n-C<sub>12</sub> a n-C<sub>40</sub>. Os HC resolvidos, são todos os picos que a coluna capilar é capaz de separar (n-alcenos + isoprenóides). A MCNR é um conjunto de componentes não identificados pelo cromatograma gasoso, que é caracterizado como uma elevação da linha de base nos cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos. Ela é considerada como uma mistura de isômeros e homólogos estruturalmente complexos de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados (MILLE *et al.*, 2007). Talvez essa MCNR no cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos seja um dos mais convincentes indicadores de contaminação por petróleo nas amostras de água ou sedimento (READMAN *et al.*, 2002; ASIA *et al.*, 2009). O total de hidrocarbonetos alifáticos é a soma do HC resolvidos com a MCNR.

Tabela 16 - Resultados de hidrocarbonetos alifáticos ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	0_2	2_4	4_6	6_8	8_10	10_12	12_14	14_16	16_18	18_20
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
C13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
C14	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,019	<LD	<LQ
C15	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,031	<LQ	<LQ
C16	0,014	0,022	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,021	0,066	0,014	0,013
C17	0,093	0,082	0,025	0,023	0,015	0,018	0,068	0,161	0,038	0,044
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,059	0,055	0,014	0,013	0,013	<LQ	0,036	0,153	0,024	<LD
Fitano	0,020	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	0,016	0,044	<LQ	<LQ
C19	0,097	0,107	0,027	0,020	0,017	<LQ	0,024	0,176	0,019	0,016
C20	0,130	0,115	0,034	0,030	0,017	0,023	0,049	0,160	0,031	0,026
C21	0,137	0,134	0,044	0,037	0,025	0,029	0,026	0,101	0,022	0,019
C22	0,114	0,101	0,035	0,031	0,031	0,034	0,024	0,069	0,023	0,018
C23	0,135	0,104	0,045	0,037	0,029	0,044	0,035	0,045	0,031	0,024
C24	0,099	0,083	0,036	0,030	0,029	0,039	0,028	0,025	0,040	0,020
C25	0,206	0,124	0,071	0,054	0,037	0,043	0,034	0,024	0,067	0,023
C26	0,117	0,070	0,043	0,036	0,027	0,029	0,035	0,022	0,085	0,025
C27	0,242	0,136	0,089	0,070	0,067	0,028	0,067	0,027	0,100	0,043
C28	0,100	0,051	0,041	0,031	0,064	0,013	0,091	0,025	0,096	0,046
C29	0,237	0,150	0,097	0,080	0,108	0,020	0,128	0,031	0,096	0,074
C30	0,126	0,068	0,058	0,049	0,022	<LQ	0,113	0,024	0,077	0,051
C31	0,206	0,153	0,091	0,065	0,031	0,015	0,114	0,026	0,066	0,049
C32	0,039	<LQ	<LQ	<LD	0,020	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C33	0,200	0,145	0,076	0,050	0,020	<LD	0,049	<LQ	0,023	0,019
C34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Total de n-alcenos</b>	2,35	1,70	0,826	0,656	0,570	0,335	0,943	1,18	0,851	0,509
<b>HC Resolvidos</b>	2,37	1,71	0,826	0,656	0,570	0,335	0,959	1,23	0,978	0,509
<b>MCNR</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Total de alifáticos</b>	2,37	1,71	0,826	0,656	0,570	0,335	0,959	1,23	0,978	0,509
<b>Recuperação (%)</b>	<b>88</b>	<b>92</b>	<b>82</b>	<b>82</b>	<b>70</b>	<b>102</b>	<b>89</b>	<b>91</b>	<b>98</b>	<b>79</b>

Legenda: C<sub>12</sub>C<sub>40</sub>: n-alcenos de 12 a 40 átomos de carbono, além dos isoprenóides fitano e pristano.

Tabela 16 - (Continuação) Resultados de hidrocarbonetos alifáticos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	20_22	22_24	24_26	26_28	28_30	30_32	32_34	34_36	36_38	38_40
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,063	<LD	<LD	0,015
C13	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
C14	<LD	<LD	0,017	<LD	0,019	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,013
C15	<LD	<LD	0,023	<LD	0,025	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,014
C16	<LD	<LQ	0,049	0,012	0,045	0,024	0,016	<LD	<LQ	0,022
C17	0,018	0,025	0,112	0,038	0,170	0,082	0,060	0,018	0,024	0,067
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	<LQ	<LQ	0,087	0,020	0,027	0,068	0,048	<LQ	0,014	0,029
Fitano	<LD	<LD	0,025	<LQ	0,026	0,020	0,014	<LD	<LD	0,014
C19	<LQ	0,026	0,085	0,023	0,059	0,083	0,118	<LQ	0,032	0,094
C20	0,018	0,013	0,087	0,031	0,035	0,105	0,034	0,020	0,014	<LD
C21	0,015	0,022	0,069	0,021	0,035	0,100	0,048	0,019	0,023	0,013
C22	0,015	0,017	0,039	0,019	0,034	0,083	0,050	0,014	0,029	0,020
C23	0,019	0,018	0,031	0,019	0,043	0,082	0,046	0,017	0,030	0,024
C24	0,017	0,014	0,020	0,014	0,035	0,072	0,032	0,013	0,020	0,018
C25	0,022	0,022	0,024	0,020	0,054	0,097	0,032	0,014	0,020	0,022
C26	0,021	0,022	0,021	0,019	0,041	0,069	0,021	<LQ	0,017	0,028
C27	0,029	0,033	0,026	0,025	0,087	0,130	0,022	0,013	0,017	0,059
C28	0,025	0,027	0,020	0,023	0,058	0,066	<LQ	<LQ	0,013	0,083
C29	0,041	0,046	0,029	0,035	0,128	0,179	0,024	0,013	0,018	0,116
C30	0,033	0,037	0,021	0,028	0,089	0,117	0,014	<LQ	0,013	0,103
C31	0,020	0,040	0,025	0,032	0,106	0,150	0,020	0,013	0,021	0,101
C32	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,013	<LD	<LD	<LD	<LD
C33	0,017	0,022	0,013	0,015	0,067	0,111	0,013	<LD	0,015	0,047
C34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,018	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Total de n-alcanos</b>	0,311	0,383	0,798	0,393	1,16	1,65	0,660	0,154	0,321	0,889
<b>HC Resolvidos</b>	0,311	0,383	0,823	0,393	1,18	1,67	0,674	0,154	0,321	0,903
<b>MCNR</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Total de alifáticos</b>	0,311	0,383	0,823	0,393	1,18	1,67	0,674	0,154	0,321	0,903
<b>Total de n-alcanos</b>	67	93	88	97	101	93	66	63	93	93

Legenda: C<sub>12</sub>C<sub>40</sub>: n-alcanos de 12 a 40 átomos de carbono, além dos isoprenóides fitano e pristano.



Tabela 16 - (Continuação) Resultados de hidrocarbonetos alifáticos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) nas amostras das camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

<b>Composto</b>	<b>40_4</b>	<b>42_4</b>	<b>44_4</b>	<b>46_4</b>	<b>48_5</b>	<b>50_5</b>	<b>52_5</b>	<b>54_5</b>	<b>56_5</b>	<b>59_6</b>
<b>C12</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,013	<LD	<LQ	<LD	<LD
<b>C13</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,025	<LD	<LD	<LD	0,027
<b>C14</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	0,015	0,035	<LD	<LD	<LD	0,021
<b>C15</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	0,045	<LQ	<LD	<LD	0,039
<b>C16</b>	<LQ	<LQ	<LD	<LD	0,026	0,062	0,029	0,013	<LD	0,086
<b>C17</b>	0,029	0,032	<LQ	<LD	0,094	0,164	0,090	0,044	0,024	0,256
<b>Pristano</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C18</b>	0,018	0,022	<LD	<LD	0,047	0,090	0,109	0,025	0,013	0,315
<b>Fitano</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	0,020	0,038	0,025	<LQ	<LD	0,078
<b>C19</b>	0,033	0,026	<LD	<LD	0,106	0,147	0,163	0,063	0,017	0,386
<b>C20</b>	0,029	0,043	<LQ	<LD	0,037	0,041	0,212	0,016	0,013	0,344
<b>C21</b>	0,036	0,036	0,021	<LQ	0,050	0,056	0,185	0,030	0,015	0,282
<b>C22</b>	0,030	0,034	0,029	0,013	0,044	0,056	0,108	0,040	0,013	0,149
<b>C23</b>	0,032	0,034	0,045	0,020	0,050	0,065	0,068	0,048	0,020	0,102
<b>C24</b>	0,022	0,023	0,049	0,017	0,037	0,047	0,038	0,037	0,015	0,062
<b>C25</b>	0,021	0,024	0,060	0,021	0,044	0,042	0,035	0,039	<LQ	0,041
<b>C26</b>	0,017	0,022	0,058	0,025	0,052	0,032	0,039	0,038	0,014	0,052
<b>C27</b>	0,019	0,025	0,065	0,029	0,088	0,030	0,063	0,047	0,014	0,088
<b>C28</b>	0,015	0,023	0,043	0,017	0,123	0,020	0,082	0,056	0,013	0,127
<b>C29</b>	0,021	0,030	0,058	0,037	0,161	0,030	0,112	0,070	0,020	0,169
<b>C30</b>	0,016	0,025	0,047	0,035	0,145	0,026	0,100	0,059	0,016	0,157
<b>C31</b>	0,021	0,029	0,050	0,040	0,138	0,031	0,098	0,059	0,017	0,155
<b>C32</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C33</b>	<LQ	0,015	0,026	0,022	0,061	0,017	0,044	0,026	<LD	0,079
<b>C34</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C35</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C36</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C37</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C38</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C39</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>C40</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Total de n-alcenos</b>	0,359	0,444	0,551	0,274	1,34	1,08	1,57	0,711	0,223	2,94
<b>HC Resolvidos</b>	0,359	0,444	0,551	0,274	1,36	1,27	1,66	0,711	0,223	2,98
<b>MCNR</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Total de alifáticos</b>	0,359	0,444	0,551	0,274	1,36	1,27	1,66	0,711	0,223	2,98
<b>Recuperação (%)</b>	94	95	109	94	95	100	100	95	42	92

Legenda: C<sub>12</sub>C<sub>40</sub>: n-alcenos de 12 a 40 átomos de carbono, além dos isoprenóides fitano e pristano

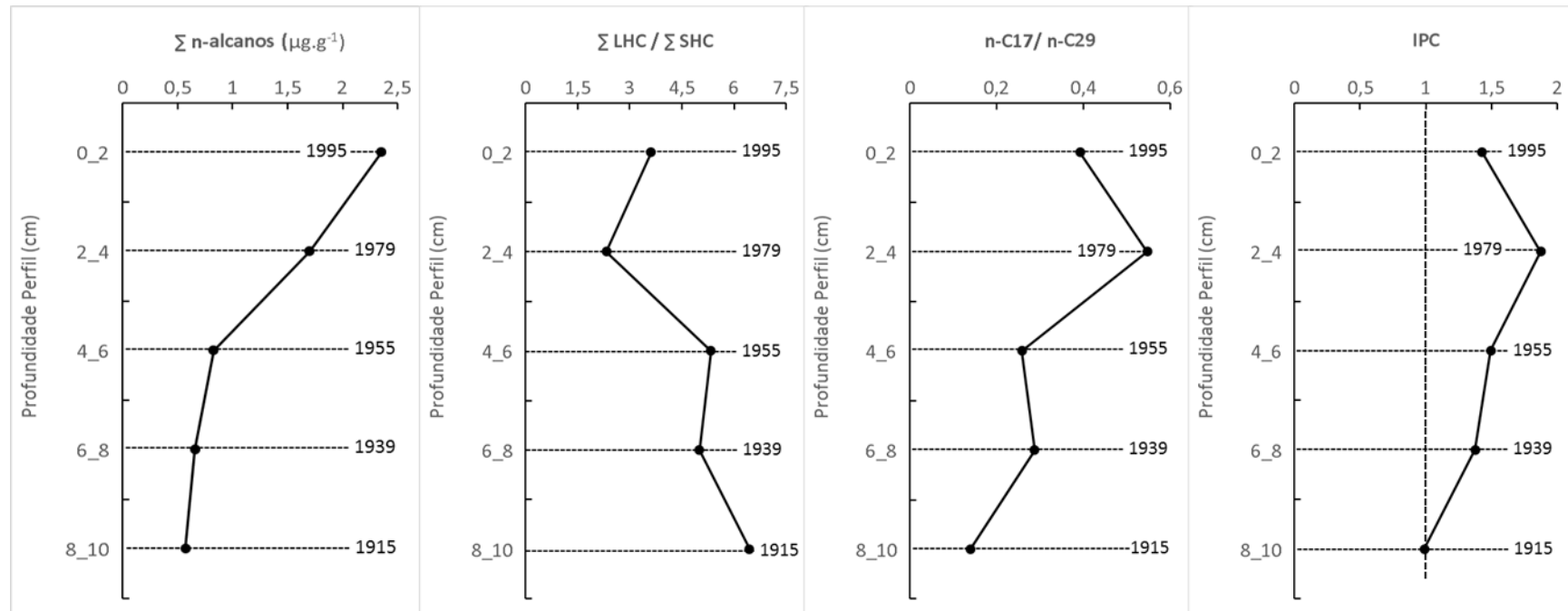
Para todas as amostras analisadas a concentração da MCNR foi  $< L.D$ , portanto o total de hidrocarbonetos alifáticos será sempre igual à concentração de HC resolvidos. Os valores de concentração individual foram utilizados para calcular os indicadores diagnósticos apresentados na Tabela 17. Assim como para os HPAs, as razões diagnósticas foram avaliadas somente nas amostras das cinco primeiras frações do testemunho sedimentar, o que segundo a datação, equivale a aproximadamente aos últimos 100 anos.

Tabela 17 - Somatórios ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), razões diagnósticas e IPC utilizados nas determinações de fontes de hidrocarbonetos Alifáticos no perfil sedimentar das cinco primeiras camadas(cm) da lagoa da Parangaba.

	<b>0_2</b>	<b>2_4</b>	<b>4_6</b>	<b>6_8</b>	<b>8_10</b>
	<b>1995</b>	<b>1979</b>	<b>1955</b>	<b>1939</b>	<b>1915</b>
$\Sigma$ n-alcanos	2,35	1,70	0,83	0,66	0,57
$\Sigma$ HC Resolvidos	2,37	1,71	0,82	0,65	3,78
MCNR	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
$\Sigma$ LHC / $\Sigma$ SHC	3,61	2,32	5,33	5,00	6,44
n-C <sub>17</sub> / n-C <sub>29</sub>	0,39	0,55	0,26	0,29	0,14
Fit/C <sub>18</sub>	0,34	0,27	-	-	-
IPC	1,43	1,87	1,49	1,38	0,99

Os n-alcanos ocorreram na faixa entre n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>33</sub>, com predomínio dos homólogos ímpares na faixa n-C<sub>25</sub> a n-C<sub>33</sub>. O  $\Sigma$  n-alcanos apresentou, para as cinco primeiras camadas do testemunho, variação entre 0,57 (camada 8-10 cm) e 2,35  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (camada 0-2 cm) (Tabela 17), ou seja, aumentando gradativamente ao longo do perfil, nos últimos 100 anos (Figura 23).

Figura 23: Distribuição das razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



Essa relativa predominância de cadeias longas de n-alcanos e com número ímpar de carbono sugere origem biogênica (BAKHTIARI *et al.*, 2011). Esse padrão de composição de n-alcanos é encontrado em sedimentos em locais onde o aporte terrígeno de matéria orgânica é significativo (QU *et al.*, 2007), enquanto o aporte de matéria orgânica de origem planctônica é caracterizado pela presença de n-alcanos leves, principalmente em n-C<sub>17</sub> (GAO *et al.*, 2007 e MEJANELLE; CANUEL, 2008).

Ao comparar o  $\Sigma$  n-alcanos do sedimento da lagoa da Parangaba com outros estudos realizados em lagoas e também em rios e baías no Brasil (Tabela 18), fica evidente que o total de n-alcanos na lagoa da Parangaba, assim como indicado pelos HPAs, revela baixos níveis de poluição. De acordo com Bouloubassi e Saliot (1993) pode-se considerar que concentrações na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{g.g}^{-1}$  são típicas de ambientes não contaminados. Também para Readman *et al.*, (2002), se a concentração  $\Sigma$  n-alcanos for < 10  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , o sedimento não deve ser considerado poluído, se estiver entre 20 e 30  $\mu\text{g.g}^{-1}$  considera-se uma introdução significativa de hidrocarbonetos derivados de plantas superiores, se a concentração for > 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , indica poluição petrogênica.

Tabela 18 - Concentrações de  $\Sigma$  n-alcanos em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.

Localização	Variação de $\Sigma$ n-alcanos ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Referência
Lagoa dos Patos	0,20 – 7,50	Medeiros <i>et al.</i> , 2005
4 lagoas em Campos dos Goytacazes	1,2 – 4,30	Azevedo <i>et al.</i> , 2003
Rio Potengi (Brasil)	< 0,1 – 109	Carrascoza, 2011
Baía de Sepetiba (Brasil)	0,26 – 2,65	Silva <i>et al.</i> , 2009
Baía de Santos (Brasil)	0,10 a 14,56	Medeiros e Bicedo, 2004
Baía de Guanabara (Brasil)	1,24 a 56,7	Meniconi <i>et al.</i> , 2010
Estuário de Santos (Brasil)	3,91 a 114	Bícego <i>et al.</i> , 2006
Estuário Cananéia (Brasil)	4,4 e 158	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
<b>Lagoa da Parangaba</b>	<b>0,57 -2,35</b>	<b>Este estudo</b>

Os alcanos isoprenóides, pristano e fitano, também são compostos importantes para avaliação de fontes de hidrocarbonetos no sedimento, pois como os microrganismos preferem degradar os alcanos normais ao invés dos isoprenóides, compostos mais complexos e resistentes, valores elevados representam contribuição recente de óleo, enquanto menores valores indicam a presença de resíduos de óleos degradados. Entretanto, existem também fontes naturais destes compostos. Em relação às fontes naturais de pristano pode-se citar o pré-processamento do fitol da clorofila-*a* por herbívoros planctônicos e a erosão de rochas

sedimentares que contêm pristano retido durante o processo de diagênese (BLUMER *et al.*, 1963). Bactérias metanogênicas, presentes no fundo de ambientes lacustres, são uma fonte importante de fitano no ambiente (MEYERS, 2003).

Para todas as amostras analisadas nos sedimentos da lagoa da Parangaba as concentrações de pristano foram inferiores ao limite de detecção e o fitano foi detectado apenas nas amostras das duas camadas mais recentes do testemunho, de 0-2 e 2-4 cm, com os valores de 0,020 e 0,015  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Comumente as razões MCNR/ $\Sigma$  HC Res, Pris/Fit, Pris/ n-C<sub>17</sub> e Fit/ n-C<sub>18</sub> são utilizadas para auxiliar no entendimento sobre as fontes dos hidrocarbonetos, porém, como as concentrações de MCNR e pristano foram < L.D para todas as amostras, das razões citadas acima foi possível calcular apenas Fit/C<sub>18</sub> e de forma restrita as duas camadas mais recentes. Entretanto existem ainda outras razões que podem ajudar no entendimento dessas fontes (Tabela 17).

Outro fator que pode auxiliar a desvendar a origem da matéria orgânica presente em sedimentos lacustres é a razão entre o somatório dos hidrocarbonetos de cadeia curta (SHC, do inglês, *Short Chain Hydrocarbon*) e o somatório dos hidrocarbonetos de cadeia longa (LHC, do inglês, *Long Chain Hydrocarbon*,  $\Sigma$  LHC /  $\Sigma$  SHC (Silliman & Schelske, 2003). Alguns autores referem-se a essa razão como TAR<sub>HC</sub> (do inglês, *Terrigenous Aquatic Ratio of Hydrocarbons*, ou seja, razão entre hidrocarbonetos de origem terrígena sobre aquáticas). Valores altos dessa razão indicam aumento do aporte externo, ou da bacia de drenagem, em relação ao aporte interno de matéria orgânica (TENZER *et al.*, 1999). Em geral os n-alcanos n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub> e n-C<sub>19</sub>, são considerados como hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta (SHC), enquanto que os n-alcanos n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub>, são considerados como hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa (LHC).

Os resultados para a razão  $\Sigma$  LHC /  $\Sigma$  SHC obtidos para os sedimentos do testemunho da lagoa da Parangaba também estão expressos na Tabela 17 e variaram de 2,32 a 6,44, sugerindo aporte terrígeno de hidrocarbonetos alifáticos. No entanto, é possível verificar que ao longo do perfil sedimentar, essa razão teve um padrão de redução das camadas inferiores até a camada 2-4 cm, que apresenta resultados do final da década de 1970, após esse período a razão apresenta um pequeno incremento para os sedimentos mais recentes, sugerindo variações da origem da matéria orgânica acumulada no sedimento da lagoa da Parangaba (Figura 23). Os maiores valores para essa razão nas camadas mais inferiores do testemunho sugerem um maior aporte alóctone de matéria orgânica oriunda de plantas vasculares terrestres, que contêm

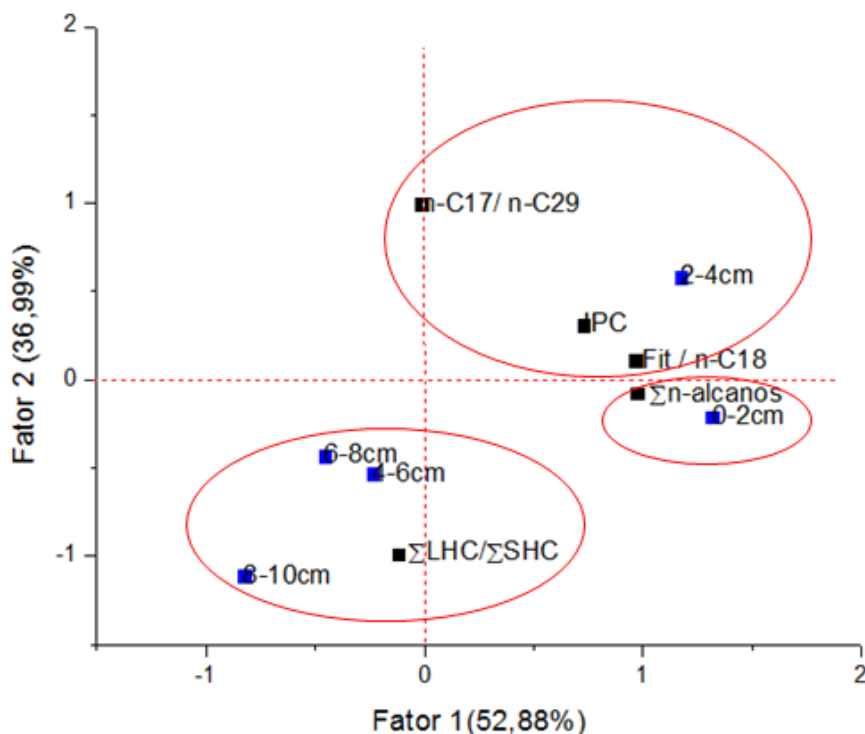
grandes proporções de n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub> na cera que as revestem (CRANWELL *et al.*, 1987; TENZER *et al.*, 1999).

Para a razão n-C<sub>17</sub>/n-C<sub>29</sub>, valores > 1 demonstram aporte alóctone, pois os fitoplânctons e zooplânctons sintetizam n-alcanos de cadeias carbônicas entre n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>21</sub>, com forte incidência de n-C<sub>17</sub>, enquanto os n-alcanos derivados de plantas superiores têm como característica principal cadeias carbônicas entre n-C<sub>21</sub> e n-C<sub>35</sub>. Para as amostras analisadas essa razão variou de 0,14 a 0,55, indicando aporte terrígeno para a matéria orgânica, com tendência ao longo do perfil exatamente inversa à tendência da razão anterior, corroborando a indicação de que do final de década de 70 para o período mais recente do testemunho, pode ter ocorrido uma alteração da composição da matéria orgânica, mesmo existindo predominância de entrada de matéria orgânica terrestre.

Outra ferramenta bastante importante nessa avaliação dentre os hidrocarbonetos alifáticos é o resultado do cálculo do índice preferencial de carbono (IPC), que é obtido pela razão da série de n-alcanos ímpares de n-C<sub>25</sub> a n-C<sub>33</sub> dividido pela série de n-alcanos pares de n-C<sub>26</sub> a n-C<sub>34</sub>, ( $IPC = \frac{\sum[(n-C_{25} - n-C_{33})]}{2\sum[(n-C_{26} - n-C_{34})]}$ ) (MARTINS, 2005). Valores de IPC > 1 indicam contribuição biogênica (plantas superiores). Valores de IPC < 1.0 apontam para um predomínio de fontes antrópicas (combustíveis fósseis) (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996). Os valores de IPC para as amostras do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba variaram de 0,99 a 1,87. Para esses valores pode-se considerar a predominância de contribuição biogênica (plantas superiores) para todas as frações avaliadas.

Para os alifáticos a ACP explicou 90% da variância original, com 53% para o Fator 1 e 37% para o Fator 2. A Figura 24 mostra a projeção das variáveis (razões diagnósticas e frações do testemunho sedimentar) sendo possível perceber uma divisão de três agrupamentos, onde para cada uma das cinco primeiras frações do testemunho, são apresentadas razões diagnósticas relacionadas. Porém para todas as frações analisadas as razões indicaram sempre aporte terrígeno da matéria orgânica para os sedimentos da lagoa da Parangaba.

Figura 24: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado as razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas (Fonte: O autor).



## 6.6 Esteróis

Os esteróis são comumente usados para detalhar as fontes autóctones e alóctones naturais de matéria orgânica, (VOLKMAN *et al.*, 1998; ZIMMERMAN; CANUEL, 2002; WATERSON; CANUEL, 2008) além de serem bons indicadores do aporte de esgotos domésticos para ambientes aquáticos (ISOBE *et al.*, 2004, SHAH *et al.*, 2007). Neste trabalho foram determinadas as concentrações de 13 esteróis no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba e os resultados individuais estão expressos na Tabela 19 e Figura 25.

Tabela 19 - Resultados de esteróis (ng.g<sup>-1</sup>) no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

Composto	0_2	2_4	4_6	6_8	8_10	10_12	12_14	14_16	16_18	18_20
Coprostanol	541,4	94,1	56,9	20,6	14,9	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
epicoprostanol	176,7	27,9	20,5	12,8	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
etilcoprostanol	443,8	179,4	119,9	55,2	22,7	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
colesterol	480,6	136,2	125,9	58,6	41,6	15,0	27,8	28,3	28,7	48,2
campesterol	545,7	275,7	218,1	155,7	104,1	20,0	29,8	34,9	28,1	31,4
colestanol	538,6	194,5	152,5	99,6	35,5	13,9	15,7	14,3	13,9	16,1
campestanol	623,6	316,8	234,8	157,4	62,4	16,1	20,2	17,4	15,7	18,6
sitostanol	1564,0	782,7	498,6	245,4	123,0	23,0	32,9	26,9	23,6	30,6
colestanona	246,2	83,6	54,2	41,4	20,9	< L.D	12,9	12,3	< L.D	22,1
coprostanona	135,8	17,2	14,4	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
estigmasterol	1082,3	505,3	343,4	158,2	89,3	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
sitosterol	1036,8	675,8	439,9	251,1	185,5	58,3	123,9	140,5	127,4	130,7
dinosterol	2411,8	748,1	557,2	293,9	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
<b>Σesteróis</b>	<b>9827,3</b>	<b>4037,2</b>	<b>2836,5</b>	<b>1562,4</b>	<b>737,5</b>	<b>233,8</b>	<b>338,3</b>	<b>349,6</b>	<b>324,9</b>	<b>372,8</b>

Composto	20_22	22_24	24_26	26_28	28_30	30_32	32_34	34_36	36_38	38_40
Coprostanol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
epicoprostanol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
etilcoprostanol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
colesterol	37,1	35,2	26,5	27,3	36,4	43,6	29,1	39,2	27,4	25,1
campesterol	36,8	54,5	29,8	29,3	42,7	57,5	38,0	42,0	29,7	31,7
colestanol	15,2	15,5	13,8	13,4	22,9	38,6	15,0	15,3	14,0	13,1
campestanol	16,2	16,2	15,0	14,9	28,6	49,8	21,5	21,6	19,8	20,8
sitostanol	28,5	32,7	21,5	21,4	59,2	123,6	40,3	34,7	30,1	29,6
< L.D	13,2	12,5	13,5	12,5	20,5	29,3	12,5	13,0	< L.D	< L.D
coprostanona	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
estigmasterol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	131,1	19,2	< L.D	< L.D
sitosterol	143,7	210,1	123,6	131,3	157,7	163,0	159,0	144,6	132,2	106,6
dinosterol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
<b>Σesteróis</b>	<b>365,7</b>	<b>451,7</b>	<b>318,8</b>	<b>325,0</b>	<b>442,9</b>	<b>580,3</b>	<b>508,9</b>	<b>392,0</b>	<b>340,6</b>	<b>314,6</b>

Composto	40_42	42_44	44_46	46_48	48_50	50_52	52_54	54_56	56_58	58_60
Coprostanol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
epicoprostanol	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
etilcoprostanol	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
colesterol	25,3	46,8	24,2	47,5	52,8	32,4	21,3	32,0	38,7	25,5
campesterol	33,2	80,7	32,3	40,2	56,9	32,9	20,3	23,2	45,0	24,2
colestanol	14,0	14,5	14,7	15,4	15,6	14,1	13,0	13,9	13,3	12,6
campestanol	20,6	23,8	21,5	22,4	22,9	17,7	13,1	13,0	12,7	13,5
sitostanol	32,2	47,5	32,6	33,9	42,6	24,5	17,1	16,6	21,0	16,9
colestanona	< L.D	< L.D	13,7	13,4	12,8	< L.D	< L.D	15,5	< L.D	< L.D
coprostanona	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
estigmasterol	< L.D	79,8	38,4	36,9	146,0	< L.D	< L.D	< L.D	30,0	25,4
sitosterol	107,9	286,5	144,1	160,3	222,7	143,5	108,0	133,7	290,7	151,7
dinosterol	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D
<b>Σesteróis</b>	<b>320,2</b>	<b>654,6</b>	<b>384,0</b>	<b>432,6</b>	<b>634,8</b>	<b>352,6</b>	<b>280,3</b>	<b>323,0</b>	<b>526,5</b>	<b>344,9</b>



Figura 25: Distribuição individual dos Esteróis (ng.g<sup>-1</sup>) ao longo do perfil sedimentar (Fonte: O autor).

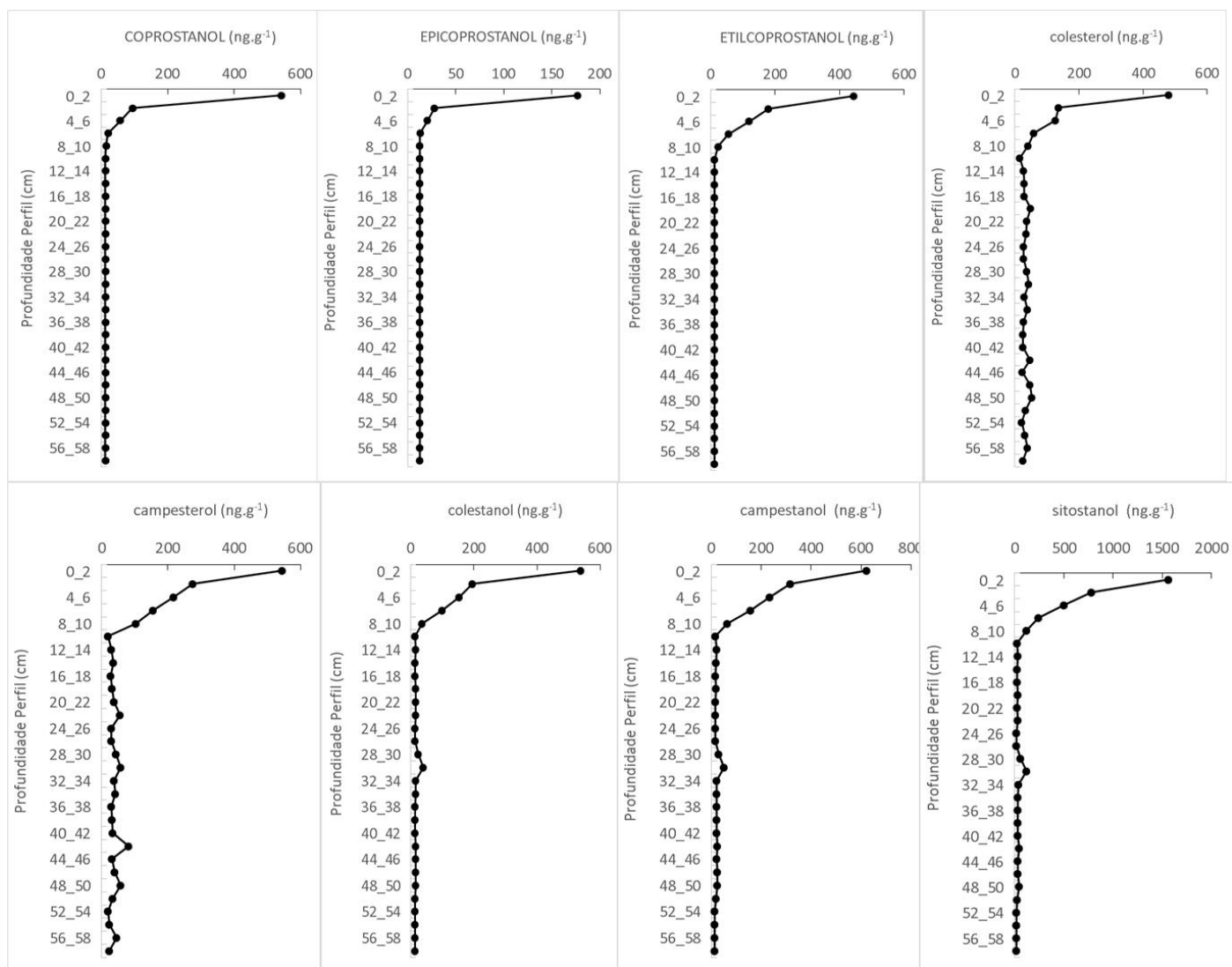
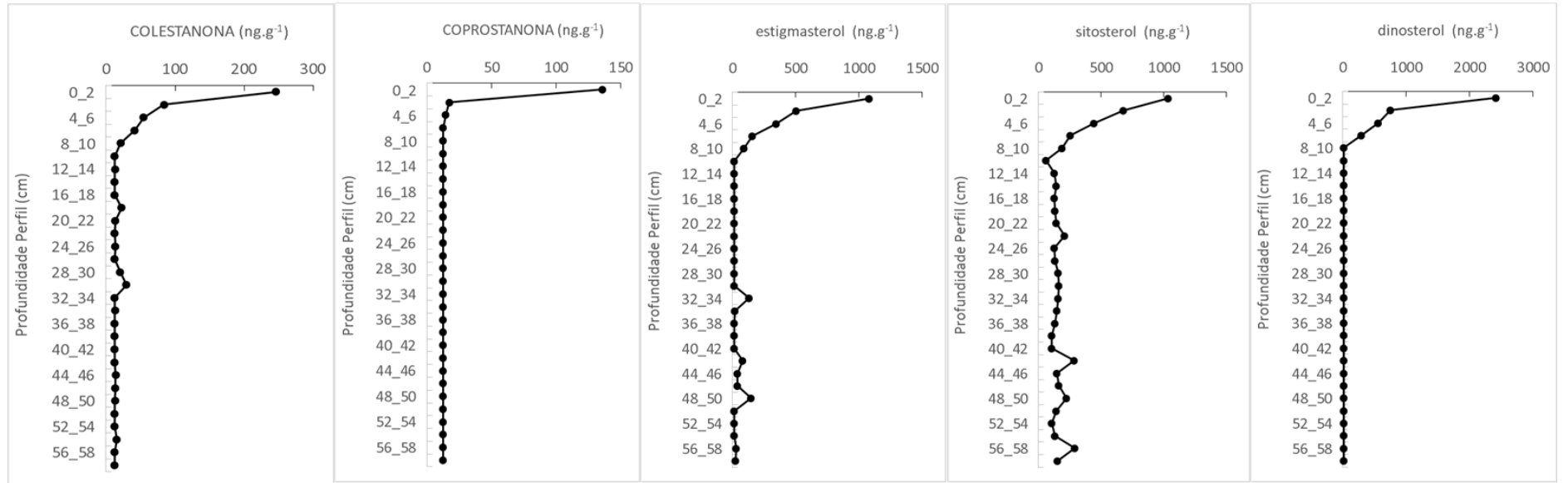


Figura 25: (Continuação) Distribuição individual dos Esteróis ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) ao longo do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



A concentração do total de esteróis ( $\Sigma$  Est) variou de 234 a 9827 ng.g<sup>-1</sup> e as concentrações de coprostanol, esterol utilizado como traçador de contaminação fecal, variou de < L.D a 541 ng.g<sup>-1</sup>. Em locais classificados como “intocados” a concentração de coprostanol pode apresentar concentrações < 10 ng.g<sup>-1</sup> (TOLOSA, MESA E ALONSO-HERNANDEZ, 2014). Para González-Oreja, & Saiz-Salinas (1998), valores acima de 500 ng.g<sup>-1</sup> são apontados como indicativos de poluição por esgoto. Enquanto para Writer *et al.*, (1995) valores maiores que 100 ng.g<sup>-1</sup> podem ser considerados como indicativos do acúmulo de material de origem fecal no sedimento. Ao comparar a concentração de coprostanol no sedimento da lagoa da Parangaba com outros estudos realizados em lagoas e também em rios e baías no Brasil e no mundo (Tabela 20), pode-se perceber que os níveis detectados na lagoa da Parangaba indicam ausência ou baixo nível de poluição (CARREIRA *et al.*, 2009; Richard *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2014; ALSALAH *et al.*, 2015 e LIMA, 2016). No entanto, estudos alertam para a possibilidade de degradação de coprostanol, proveniente de entrada de esgoto doméstico, antes que este seja depositado. Essa possibilidade não deve ser descartada quando a área em estudo se trata de um ambiente tropical óxico (FERNANDES *et al.*, 1999)

Tabela 20 - Concentrações de  $\Sigma$  Esteróies em sedimentos de lagoas, rios e baías no Brasil e em outras regiões do mundo.

Localização	Variação de Coprostanol (ng.g <sup>-1</sup> )	Referência
Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba	150-5650	ARAÚJO <i>et al.</i> , 2011
Lagoa dos Patos (Brasil)	< L.D-1423	MARTINS <i>et al.</i> , 2007
Lago Coari (Brasil)	200-2600	PORTES, 2010
3 Lagoas (Inglaterra)	< L.D – 2200	VANE <i>et al.</i> , 2010
Lagoa de Venezia, (Itália)	30-4860	FATTORE <i>et al.</i> , 1996
Rios Iguaçu e Barigui (Brasil)	40-330x10 <sup>3</sup>	PUERARI <i>et al.</i> , 2012
Estuário Paranaguá (Brasil)	< L.D – 2220	MARTINS <i>et al.</i> , 2011
Baía de Ilha Grande (Brasil)	7-87	RICHARD <i>et al.</i> , 2014
Baía de Sepetiba (Brasil)	10-420	CARREIRA <i>et al.</i> , 2009
Rio Acaraú (Brasil)	6-124	LIMA, 2016
Baía Admiralty (Antártida)	<10 a 150	MARTINS <i>et al.</i> , 2014
Rio Selangor (Malasya)	0,31 – 33	ALSALAH <i>et al.</i> , 2015
Rio da Prata (Uruguai)	50 – 21200	VENTURINI <i>et al.</i> , 2015
<b>Lagoa da Parangaba</b>	<b>&lt; L.D –541</b>	<b>Este estudo</b>

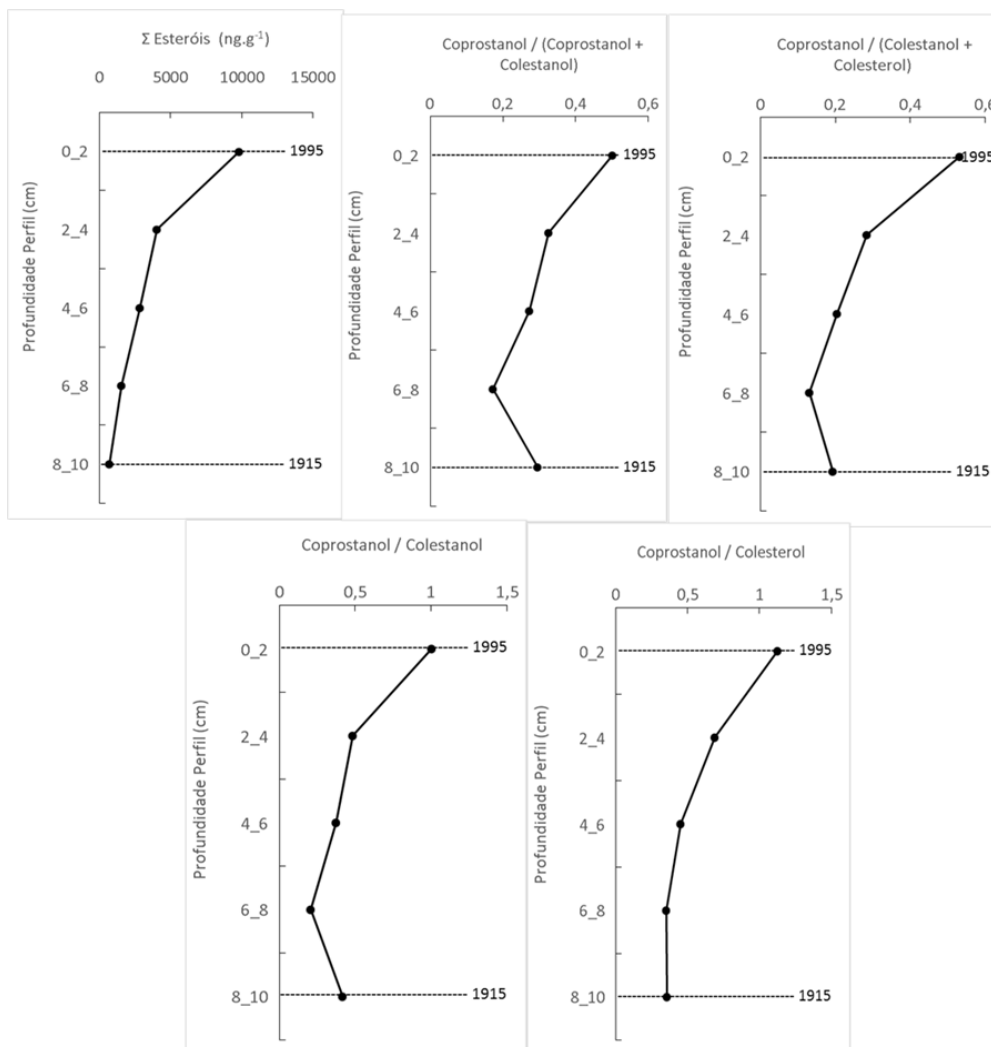
Assim como para os HPAs e n-alcanos, as razões diagnósticas e observações detalhadas foram avaliadas somente nas amostras das cinco primeiras frações do testemunho sedimentar (Tabela 21), coincidindo exatamente com o período em que a maioria dos esteróis

analisados passaram a ser detectados (Fração 8-10 cm) e a partir daí mostram uma tendência crescente até o topo do testemunho (Figura 26).

Tabela 21 - Somatórios e razões diagnósticas utilizados nas determinações de fontes de Esteróis nas amostras das cinco primeiras camadas (cm) do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba.

	0_2	2_4	4_6	6_8	8_10
<b>Σ Esteróis</b>	9827,3	4037,2	2836,5	1562,4	737,5
<b>Coprostanol / Colesterol</b>	1,13	0,69	0,45	0,35	0,36
<b>Coprostanol / Colestanol</b>	1,01	0,48	0,37	0,21	0,42
<b>Coprostanol / (Coprostanol + Colestanol)</b>	0,50	0,33	0,27	0,17	0,30
<b>Coprostanol / (Colestanol + Colesterol)</b>	0,53	0,28	0,20	0,13	0,19

Figura 26: Distribuição das razões diagnósticas de Esteróis nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



Fica claro, ao observar a Figuras 25, que a partir da fração 8-10 cm, o que equivale aproximadamente aos últimos 100 anos, iniciou-se o processo de incremento nas concentrações, principalmente do final da década de 1970 até a camada mais recente, para todos os esteróis analisados.

Os esteróis não envolvidos nas razões que indicam contaminação fecal humana, foram quantificados para melhor entendimento da composição dos sedimentos da área de estudo, sendo possível determinar fontes naturais também. Em sedimentos não poluídos por esgoto doméstico, podem ser encontrados os esteróis naturais, colesterol, colestanol, sitosterol, estigmasterol, campesterol e dinosterol e em locais contaminados, além desses compostos, também são encontrados o coprostanol e o epicoprostanol (GUERRA, 2008).

Os esteróis presentes em maiores concentrações nos sedimentos analisados da lagoa da Parangaba foram o dinosterol, seguido do sitostanol, estigmasterol e sistosterol, com concentrações máximas na camada mais recente do testemunho, sendo 2412, 1564, 1082 e 1036 ng.g<sup>-1</sup> respectivamente. O dinosterol é um marcador inequívoco de matéria orgânica planctônica, pois é derivado de dinoflagelados e de alguns grupos de diatomáceas (VOLKMAN, 2006). A origem do sitosterol em sistemas aquáticos é relativamente ambígua porque não é possível identificar, nas condições analíticas usuais, a posição isomérica do grupo 24-etil: o 24- $\alpha$  (clionasterol) é derivado do plâncton, enquanto o 24- $\beta$  ( $\beta$ -sitosterol) é produzido por vegetais superiores, esse esterol pode ser relacionado com entrada de matéria orgânica alóctone (VOLKMAN, 2006, CARREIRA *et al.*, 2009).

A razão coprostanol/colesterol, só apresentou valor  $> 1$  para a amostra da fração mais recente do testemunho (1,13), portanto, segundo Mudge e Bebianno (1997) esta razão indicou contaminação fecal somente para os sedimentos depositados na última camada do testemunho, aproximadamente nos anos 1995. Contudo, outros autores interpretam que para valores  $< 1$  também podem ser referentes à fonte de material fecal, porém apenas de animais e somente valores abaixo de 0,2 não indicam presença de material fecal (PATTON; REEVES, 1999; VECCHIATO *et al.*, 2014). Sendo assim, para esses autores as amostras das 5 primeiras frações de testemunho da lagoa da Parangaba apresentam sinais de material fecal não específico.

Outra razão também utilizada é composta por coprostanol/colestanol. Que indica valores  $> 0,5$  apontando contaminação fecal e valores  $< 0,3$  sugerem áreas não contaminadas (SHAH *et al.*, 2007). Para essa razão apenas a primeira camada seria considerada contaminada

por material fecal, já que apresentou o valor de 1,0. Razões com valor entre 0,3 e 0,5 são consideradas por esse autor inconclusivas.

A razão Coprostanol / (Coprostanol + Colestanol), sugerida por Grimalt *et al.*, (1990) classifica as 3 últimas frações do sedimento como não contaminadas, pois apresentaram valor  $< 0,3$ , indicando que os traços de coprostanol seriam derivados da degradação bacteriana de colesterol (NISHIMURA, 1982) e as duas primeiras frações, onde temos valores de razão entre 0,3 e 0,7, tem classificação inconclusiva.

Enquanto para a razão Coprostanol / (Colestanol + Colesterol), proposta por Chan *et al.*, (1998), apenas a fração 8-10 cm é classificada como inconclusiva pois fica entre os valores de 0,15 e 0,20. Onde valores  $< 0,15$  são considerados como não contaminado e  $> 0,20$  como contaminados por material fecal. Portanto segundo este autor, as três primeiras frações do testemunho, que se referem ao período entre 1955 e 1995 são consideradas contaminadas por esteróis fecais.

No entanto alguns trabalhos sugerem que a geoquímica dos esteróis fecais pode ser afetada pela elevada atividade microbiana em altas temperaturas considerando temperaturas elevadas da região, onde a lagoa da Parangaba se encontra, é indicado que os índices de contaminação fecal definidos para regiões temperadas sejam aplicados com cautela (TAKADA *et al.*, 1998; GRIMALT *et al.*, 1990).

A Figura 27 mostra a relação entre as razões [coprostanol / (coprostanol + colestanol)] e coprostanol / colesterol, demonstrando mais uma vez com base nas razões diagnósticas a tendência de fontes para as amostras das cinco primeiras camadas do perfil sedimentar da lagoa da Parangaba (CARREIRA *et al.*, 2015). Deixando claro que para a amostra de sedimento da camada 0-2 cm, essa tendência de fonte antrópica se confirma.

Entre a fração 8-10 e 2-4 cm há uma correlação linear entre dinosterol e coprostanol, sugerindo que o maior acúmulo do fitoesterol acompanhou o aumento na entrada de esgotos para a lagoa da Parangaba. No entanto, quando a fração 0-2 cm é incluída, até a superfície do testemunho, o aumento nas concentrações de dinosterol foi proporcionalmente inferior ao do coprostanol. Uma explicação para esse comportamento é que houve uma mudança na estrutura da comunidade fitoplanctônica, sendo que as espécies que produzem dinosterol, passaram a ter menor importância a partir do período de maior acúmulo de esgotos domésticos, representado pelos primeiros 2 cm da coluna sedimentar (Figura 28).

Figura 27: Proporções [coprostanol / (coprostanol + colestanol)] e coprostanol / colesterol para as cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).

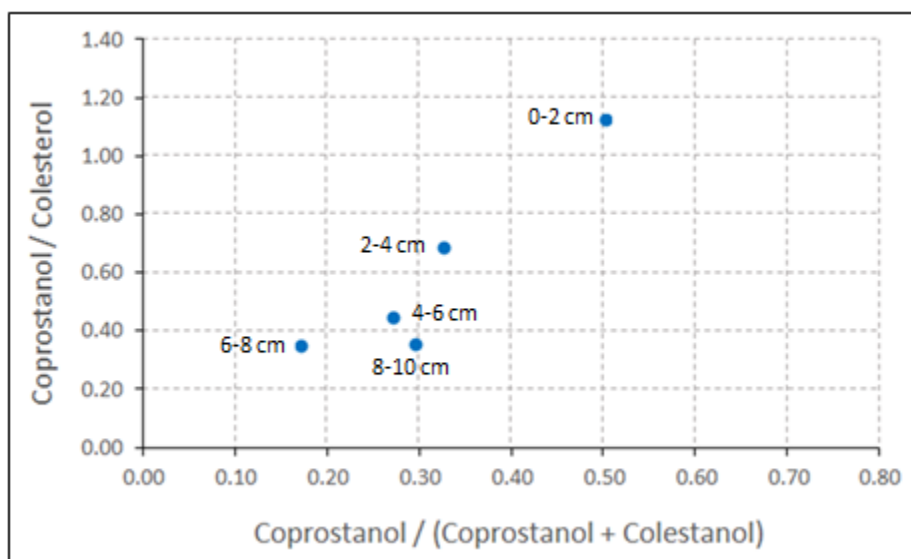
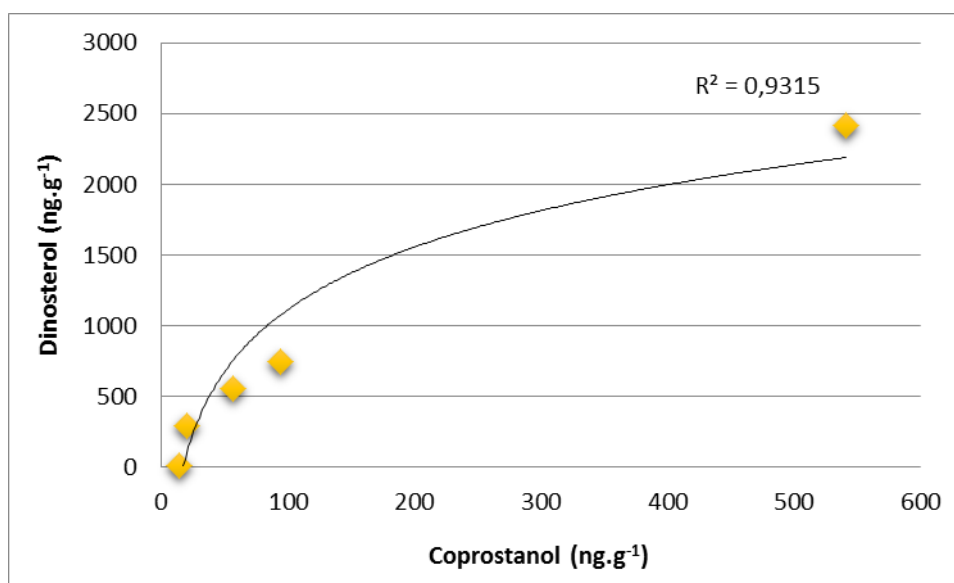


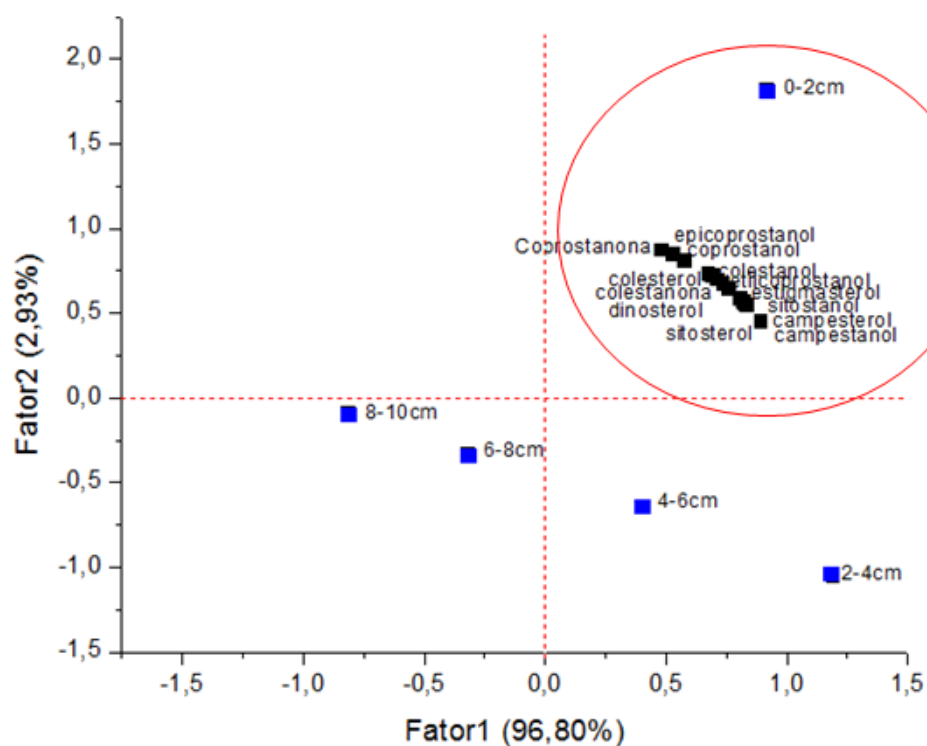
Figura 28: Correlação entre coprostanol e dinosterol nas cinco primeiras camadas do perfil sedimentar (Fonte: O autor).



Para os Esteróis a ACP explicou praticamente 100% da variância original, sendo 97% explicado pelo Fator 1 e 3% pelo Fator 2. A Figura 29 mostra a projeção das variáveis (concentração dos esteróis individuais e frações do testemunho sedimentar). Devido as baixas concentrações dos esteróis nas camadas inferiores, chegando a ser para vários compostos abaixo do L.D, a ACP mostrou uma relação forte de todos os esteróis com a fração 0-2 cm, camada

mais superficial do sedimento que apresenta as maiores concentrações de esteróis, tanto naturais quanto antrópicos.

Figura 29: Resultado da análise de componentes principais (PCA) aplicado aos esteróis no perfil sedimentar da lagoa da Parangaba para as cinco primeiras camadas (Fonte: O autor).

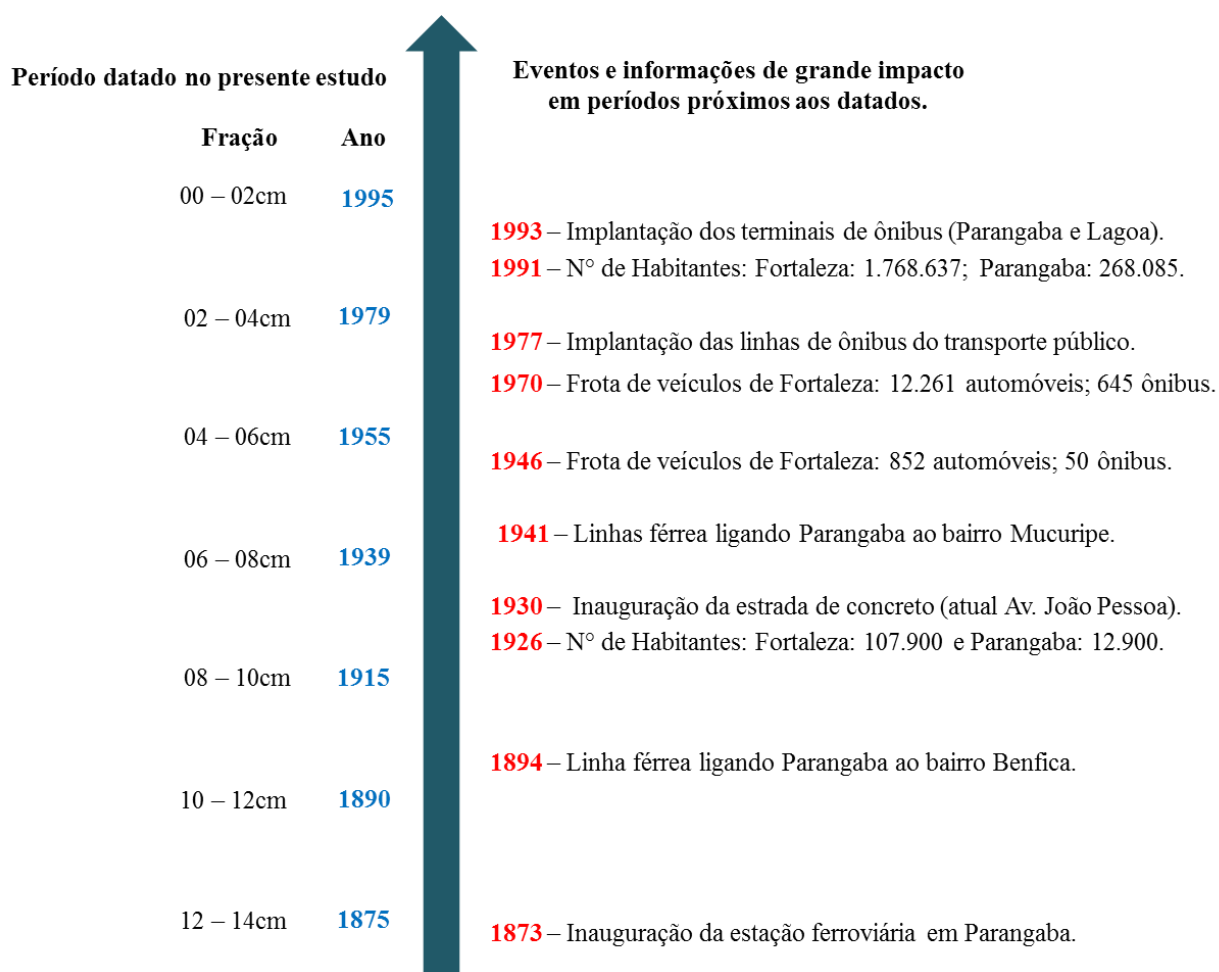




## 6.7 Avaliação histórica dos resultados

A avaliação histórica do processo de urbanização do bairro Parangaba, no qual se encontra a lagoa da Parangaba, se limitará a uma observação macro de eventos e informações que podem ter alguma relação com os perfis dos compostos analisados no testemunho sedimentar dessa lagoa. De acordo com a datação das frações do perfil sedimentar, foi gerada uma linha cronológica com os principais eventos e informações de grande impacto ocorridos em períodos próximos, mas anteriores, aos períodos datados pelo presente estudo (Figura 30). Essa avaliação cronológica será confrontada com os resultados obtidos das análises químicas do sedimento.

Figura 30: Linha cronológica com os principais eventos e informações de grande impacto ocorridos em períodos próximos, mas anteriores, aos períodos datados (Fonte: O autor).



Utilizou-se apenas os dados das cinco camadas superiores do testemunho, pois foram as camadas com informações geocronológicas e por retratarem o recorte de tempo dos últimos 100 anos.

Para a camada de 8-10 cm de profundidade, ou seja, que corresponde aproximadamente ao ano de 1915 foi possível perceber tanto para os HPAs, hidrocarbonetos alifáticos e para os esteróis, um incremento das concentrações, pois exatamente no início do século XX o processo de povoamento daquela região foi intensificado, uma vez que Fortaleza estava se transformando no principal centro econômico cearense (LOPES 2006). No entanto, a maioria das razões de HPAs indicou que os HPAs nos sedimentos são de origem principalmente pirogênica e podem estar relacionadas às queimadas realizadas na época para preparação da terra em pequenas plantações e ao uso de lenha (biomassa vegetal). As concentrações de HPAs neste sedimento também podem estar refletindo a contribuição da emissão proveniente do uso de trens a vapor, pois em 1873, 40 anos antes, foi inaugurada a estação ferroviária da Parangaba e em 1894 a linha férrea que seguia para o bairro Benfica (BARROS, 2010). Com o aumento do adensamento populacional, muitas residências foram construídas dentro da bacia de drenagem da lagoa da Parangaba, promovendo a partir desse período, um incremento também nas concentrações de esteróis, principalmente aqueles traçadores de esgoto doméstico como o coprostanol, que começou a ser detectado exatamente nessa fração do testemunho. Os metais também apresentaram perceptível aumento após o período em que se instalou a estação ferroviária, portanto a emissão dos trens a vapor pode ter influenciado não só a concentração de hidrocarbonetos, mas também de metais nos sedimentos da lagoa (MENDONÇA 2013). Os metais Ni e Zn apresentaram concentrações enriquecidas nas amostras a partir da fração 8-10cm. Para os metais Fe, Mn, Ni, Cu, Cr e Zn, apontados como de provável fonte litológica, o incremento nas concentrações se iniciou bem antes, por volta da fração 24-26 cm, provavelmente associado ao desmatamento da vegetação local, desde a época que chegaram os primeiros desbravadores da região (BARROS, 2010), ocasionando maior erosão do solo e consequente enriquecimento do sedimento para esses metais.

A camada de 6-8 cm, que corresponde aproximadamente ao ano de 1939, chamou atenção pelo incremento da concentração de grande parte dos metais analisados, principalmente aqueles reconhecidos na literatura (OYGARD *et al.*, 2004 e SILVA FILHO *et al.*, 2006) e apontados por esse estudo como de principal origem antrópica. Os metais Hg, Cd, As e Pb apresentaram um pico de concentração e o FE calculado para Hg sugere um sedimento enriquecido desse metal para o sedimento a partir da fração citada. Exatamente no início da década de 30, foi construída a estrada de concreto (hoje av. João Pessoa), que melhorou o acesso de automóveis entre o bairro da Parangaba e o centro da cidade. Esse período também é caracterizado pela instalação de diversas indústrias no bairro da Parangaba e estendeu-se até os anos de 1950. A

localização de indústrias em Parangaba teve papel fundamental no crescimento do bairro como local de moradia de população operária. (LOPES, 2006). A deposição atmosférica, seja ela de origem industrial ou a partir das emissões veiculares, está entre as principais fontes de metais para os sedimentos (BING *et al.*, 2016). Os esgotos domésticos e industriais, a disposição inadequada de resíduo sólido e o escoamento urbano, que são consequências diretas do crescimento desordenado da população, também contribuem com grandes quantidades de metais para o ambiente (NOVOTNY, 1995).

A fração de 2-4 cm, que corresponde aproximadamente ao ano de 1979, foi observado um aumento do  $\sum$  HPAs quando comparado a fração anterior, portanto sendo classificado como sedimento moderadamente poluído. O mesmo ocorreu para o  $\sum$  n-alcanos e também para as concentrações do esterol coprostanol. Em 1977 iniciou-se em Fortaleza, o funcionamento das linhas de ônibus interbairros, com duas linhas partindo da Parangaba. No início da década de 1970 a frota de veículos em Fortaleza era de aproximadamente 12261 automóveis e 545 ônibus, um aumento de praticamente 14 e 11 vezes para automóveis e ônibus respectivamente, quando comparado ao ano de 1946 em que a frota era de 852 automóveis e 50 ônibus (PLANMOB, 2015). Apesar do aumento dos hidrocarbonetos e esteróis, exatamente neste período, é possível observar redução do  $\% \sum$  16 HPAs associado ao aumento  $\sum$  HPAs (2-3 anéis) e acompanhado ao aumento do IPC, da razão n-C17/n-C19 e redução da razão  $\sum$  LHC /  $\sum$  SHC para hidrocarbonetos alifáticos. Esse comportamento sugere multiplicidade de fontes, em que não acontece impacto de grande energia e redução dos aportes terrígenos de matéria orgânica e HPAs (KAFILZADEH *et al.*, 2011) contrariando o esperado, já que todas as emissões apresentaram crescimento.

Para a camada mais recente do testemunho, de 0-2 cm, que corresponde aproximadamente ao ano de 1995, foi possível perceber um aumento de aproximadamente quatro vezes para o  $\sum$  HPAs e de seis vezes para o  $\sum$  16 HPAs quando comparado ao ano de 1915, quando se iniciou o processo de incremento das concentrações dos compostos estudados, mostrando um aumento mais acentuado dos HPAs priorizados pela USEPA. É possível observar também redução  $\sum$  HPAs (2-3 anéis) e aumento na razão  $\sum$  HPAs (4-6 anéis) /  $\sum$  16 HPAs, sugerindo fontes pirogênicas e terrestres como prioritárias para a entrada de hidrocarbonetos e matéria orgânica no sedimento da lagoa da Parangaba. O mesmo padrão de incremento ocorreu para o  $\sum$  n-alcanos que aumentou cerca de quatro vezes, assim também para o  $\sum$  esteróis, com maior magnitude, houve um aumento de 13 vezes e para as concentrações de coprostanol o aumento foi ainda de 36 vezes comparando o mesmo período. Esse padrão mostra aumento nas

concentrações desses compostos por fontes naturais, porém, ocorreu também e em maior escala, aumento nas contribuições de fontes antrópicas. Essa maior contribuição antrópica está intrinsecamente relacionada ao aumento do processo de ocupação e urbanização dessa área. No início da década de 1990, inaugurou-se também os dois terminais de ônibus (Terminal da Parangaba e Terminal da Lagoa) fazendo com que o fluxo de automóveis e ônibus aumentasse consideravelmente nas proximidades da lagoa de Parangaba. Em 1926 Fortaleza tinha uma população de 107,9 mil habitantes e o bairro de Parangaba 12,9 mil. Em 1991, Fortaleza contava com um milhão e setecentos mil habitantes e o bairro da Parangaba, 268 mil (LOPES, 2006). Ou seja, em 65 anos a população da Parangaba aumentou mais de 20 vezes. Isso fez acentuar, de forma significativa, os problemas urbanos, principalmente com relação à infraestrutura básica de água, esgoto e coleta de resíduos sólidos.

## 7. CONCLUSÕES

A avaliação do testemunho sedimentar da lagoa da Parangaba proporcionou um melhor entendimento sobre o cenário real a cerca do grau de poluição dos sedimentos dessa lagoa no que diz respeito aos elementos-traço e compostos orgânicos avaliados.

Para os 10 elementos-traço considerados neste estudo (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, As, Hg, Cd e Pb), apenas para Ni e Cu foi observado valores levemente superiores ao TEL estabelecido pela USEPA e o FE demonstra que apenas para os metais, Hg, Ni e Zn os sedimentos podem ser considerados levemente enriquecidos para amostras referentes aos últimos 100 anos.

As análises estatísticas sugerem uma divisão em dois grupos relacionada às fontes dos metais, o primeiro grupo que relaciona o Fe, Mn, Cr, Cu, Zn e Ni indicando fontes litológicas e o segundo grupo que relaciona COT, Hg, As, Cd e Pb indicando fontes antrópicas. Os sedimentos da lagoa da Parangaba apresentaram concentrações de metais semelhantes àquelas relatadas para áreas pouco impactadas, embora todos os elementos tenham mostrado aumentos de concentração nas camadas mais superficiais do sedimento indicando aporte antrópico, pelo menos para os últimos 100 anos.

O ΣHPAs permitiu classificar os sedimentos das duas camadas mais recentes do testemunho, o que corresponde aos anos de 1979 e 1995, como moderadamente poluídos. Para todas as outras camadas o sedimento pode ser considerado não poluído. Σ16HPAs, priorizados pela USEPA, não ultrapassou em nenhum momento os limites de efeito TEL e PEL, estabelecidos pela USEPA. Portanto a lagoa da Parangaba pode ser considerada um ambiente onde a contaminação por HPAs é relativamente baixa.

A utilização de razões diagnósticas para avaliação de fontes de HPAs deve ser realizada com ponderação. No entanto as doze razões utilizadas e a relação entre elas mostrou que para a fração de 0-2 cm sua principal fonte é de origem pirogênica. Já para a fração de 2-4 cm, foram sugeridas fontes mistas de origem petrogênicas e também de fontes de combustão, principalmente de combustíveis fósseis. Para a fração de 4-6 cm, assim como a primeira fração, se correlacionou apenas com uma razão apontando fontes pirogênicas e para a fração de 6-8 cm foi evidenciado uma influência de fontes mistas, ou seja, tanto de origem pirogênica com a

queima de combustíveis fósseis, pela queima de biomassa e/ou carvão e ainda através de fontes petrogênicas.

$\Sigma$  n-alcenos também revela baixos níveis de poluição ademais a MCNR não foi detectada em nenhuma fração analisada, sugerindo que não há uma contribuição direta significativa de petróleo. As razões diagnósticas empregadas para indicação de fontes para os n-alcenos sugerem a predominância de contribuição biogênica (plantas superiores) para todas as frações avaliadas.

O coprostanol apresentou concentração indicativa de contaminação por esgoto para a camada mais superficial, porém ainda pode ser considerada como de baixo nível de contaminação. As razões diagnósticas e relações entre elas propõe incremento do marcador fecal e uma forte tendência de fontes antrópicas para as amostras das 5 primeiras camadas do perfil.

Todos os grupos de compostos analisados, metais, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e esteróis, estão presentes em baixas concentrações quando comparado a outros lagos e rios no Brasil e no mundo, possibilitando a classificação dos sedimentos da lagoa da Parangaba como um ambiente ainda com baixo nível de poluição. No entanto, demonstram um incremento nas concentrações das camadas mais superficiais, este aporte foi associado com fontes antrópicas, decorrentes da forma de uso e ocupação de sua bacia hidrográfica e entorno nas sessões relacionadas aos últimos 100 anos.

Os resultados obtidos proporcionam um melhor entendimento da qualidade ambiental da lagoa e servem como referência para tomada de decisões em casos futuros de incremento das atividades antrópicas, seja regulares ou acidentais, em programas de monitoramento e gestão ambiental.

## 8. REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10.703, 1989, ABNT, Rio de Janeiro.

Aboul-Kassim, T. A. T.; Simoneit, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. *Marine Chemistry*, v. 54, p. 135–158, 1996.

Abreu-Mota, M. A., Moura Barboza, C. A., Bicego, M. C., & Martins, C. C. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted subestuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere*, v.103, p.156-163, 2014.

Asia, L., Mazouz, S., Guiliano, M., Doumenq, P., Mille, G., Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). *Mar Pollut Bull*, v.58, n.3, p.443-51, 2009.

Audry, S.; Schäfer, J.; Blanc, G.; Jouanneau, J.M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, v.132, p.413-426, 2004.

Araujo, M.P; Costa, T.L.F; Carreira, R.S. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar Tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 34, n.1, p.64-70, 2011.

Azevedo, D.A. e Gomes, A.O. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 14, n.3, p.358-368, 2003.

Baird, C. *Química Ambiental*. 2a. ed. Bookman, 2002.

Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Hj Lajis, M.N., Bi, X. Variations and Origins of Aliphatic Hydrocarbons in Sediment Cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia. *Journal Environmental Forensics*, v.12, 2011.

Barra, R., Quiroz, R., Sae, K., Araneda, A., Urrutia, R., Popp, P. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Biobio River in south central Chile. *Environmental Chemistry Letters*, v.7, p.133, 2009.

Barros, M. S. Análise dos impactos ambientais decorrentes do processo de uso e ocupação da planície flúvio-lacustre e do entorno da lagoa da Parangaba, Fortaleza. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Geografia do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará. 110p, 2010.

Battarbee, R.W.; Anderson, N.J.; Jeppensen, E. & Leavitt, P.R. Combining paleolimnological and limnological approaches in assessing lake ecosystem response to nutrient reduction. *Freshwater Biology* 50 (10):1772-1780, 2005.

Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot, T.; Bellocq, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediments records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.47, p.77-99, 1998.

Bezerra, M.F. 2013. Esteróis fecais utilizados como indicadores de contaminação por lançamento de esgoto - rio Pacoti, Ceará. Monografia, Curso de graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR), Universidade Federal do Ceará, 43p, 2013.

Biache, C., Philp, R.P. The use of sterol distributions combined with compound specific isotope analyses as a tool to identify the origin of fecal contamination in rivers. *Water Res*, v.47, p.1201–1208, 2013.

Bianchi, T. S.; Canuel, E. A.; *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*, Princeton University Press: Princeton, p.391, 2011.

Bícego, M. C.; Taniguchi, S.; Yogui, G. T.; Montone, R. C.; Silva, D. A. M.; Lourenço, R. A.; Martins, C. C.; Sasaki, S. T.; Pellizari, V. H.; Weber, R. R.; *Marine Pollution Bull*, v.52, p.1804, 2006.

Bing, H., Wu, Y, Liu, E. e Yang, X. Assessment of heavy metal enrichment and its human impact in lacustrine sediments from four lakes in the mid-low reaches of the Yangtze River, China. *Journal of Environmental Sciences*, v.25, n.7, p.1300–1309, 2013.



Bing, H., Wu, Y., Liu, E., Zhou, J., Li, R., Wang, J. Historical trends of anthropogenic metals in Eastern Tibetan Plateau as reconstructed from alpine lake sediments over the last century. *Chemosphere*, v.148,p.211-219, 2016.

Biond, C. M., Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

Blumer, M., Mullin, M.M, Thomas, D.W. Pristane in Zooplankton. *Science*, v.31; p.140, 1963.

Blumer, M., Guillar, R. R. L & Chase, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*. V.8, p.183-189. 1971.

Brown, R. C.; Wade, T. L. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. *Water Research*, v. 18, n. 5, p. 621–632, 1984.

Bouloubassi, I.; Saliot, A. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, v.42, 127-143, 1993.

Bourotte, C.; Forti, M.C.; Taniguchi, S.; Bícigo, M.C.; Lotufo, P.A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. , v.39, p.3799-3811, 2005.

Bull, I.D., Lockherart, M.J., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed, R.P. The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environ. Int*, v. 27, p.647–654, 2002.

Camarero, L., Catalan, J., Pla, S., Rieradevall, M., Jiménez, M., Prat, N., Rodríguez, A., Encina, L., Cruz-Pizarro, L., Sánchez Castillo, P., Carrillo, P., Toro, M., Grimalt, J., Berdie, L., Fernández, P., Vilanova, R. Remote mountain lakes as indicators of diffuse acidic and organic pollution in the Iberian Peninsula (AL:PE 2 studies). *Water Air Soil Pollut.* v.85, p.487–492, 1995.

Carpenter, S.R.; Cottingham, K.L. Resilience and Restoration of Lakes. *Ecology and Society* 1(1) article 2. Disponível em: <http://www.consecol.org/vol1/iss1/art2>, 1997.

Calmano, W.; Forstner, U. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe. *Science of the total Environment*, v.28, p.77-90, 1983.

Canuel, E. A.; Martens, C. S. Reactivity of recently deposited organic matter: degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, n.10, p.1793-1806, 1996.

Canuel, E. A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*, v. 32, p. 563- 583, 2001.

Carneiro, M. A. C.; Siqueira, J. O.; Moreira, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. *Pesq. Agropec. Bras.* v. 37, p. 1629-1638, 2002.

Carrascoza, L.S. Hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos de fundo do rio Potengi, Grande Natal (RN): Implicações ambientais. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia do petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

Carreira, R. Distribuição de coprostanol (5 $\beta$ (h)-colestano-3 $\beta$ -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Quim. Nova*, v.24, n.1, p.37-42, 2001.

Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; Estuar. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time variations. *Coast. Shelf Sci.* v.60, p.587, 2004.

Carreira, R. S.; Ribeiro, P. V.; Silva, C. E. M.; Farias, C. O.; Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Quim. Nova.* v.32, n.7, 2009.

Carvalho, I.G, Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos, Ed. Bureau Gráfica e Editora Ltda, Salvador- BA, 1995.

Cavalcante, R.M, Sousa, F.W, Nascimento, R.F, Silveira, E.R e Freire, G.S.S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. *Journal of Environmental Management*. v. 91, p.328–335, 2009.

Cazotti, R.I.; Gomes, A.C.F.; Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A.A. Geocronologia Isotópica (210Pb e 226Ra) de sedimentos Limínicos: Determinação de Velocidades e Taxas de Sedimentação, e das Idades. Capítulo 2. Páginas 37-57. In Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (edS). Projeto QualiSed – Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos. Editora Cubo, 1a ed. 2006.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environmental) - Summary Tables. <http://www.ec.gc.ca/>. 2002. Acesso em novembro 2016.

Chan, K. H.; Lam, M. H. W.; Poon, K. F.; Yeung, H. Y.; Chiu, T. K. T. Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. *Water Research*, v. 32, n. 1, p. 225-235, 1998.

Costa, R. L.; Carreira, R. S.; A comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments. *Braz. J. Oceanog*, p.53, n.3, 2005.

Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil, *Quim. Nova*, v.29, n.1, 2006.

CPRM/ SEMACE/ SRH. Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza, Serie Ornamental Territorial. Vol. 01, 109p, 1995.

Cranwell, P.A. Chain-Length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*. v.3, p. 259-265, 1973.

Cranwell, P.A., Eglinton, G. & Robinson, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*. v.11, p. 513-527, 1987.

Dong, C-Di, Chen, C.F e Chen, C-W. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS. *Int J Environ Res Public Health*, v.9, n. 6, p.2175–2188, 2012.

Esteves, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2. Rio de Janeiro: Interciências. p.602, 1998.

Esteves, F. A. Suzuki, M. S, Callisto, M. F. P, & Peres-Neto, P.R. Teores de matéria orgânica, carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e feopigmentos no sedimento de alguns ecossistemas lacustres do litoral do estado do Espírito Santo. *Oecologia Brasiliensis*. v.1, p.407-417, 1995.

Fattore, E.; Benfenati, E.; Marelli, R.; Cools, E. e Fanelli, R. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere*, v.33, n.12, p. 2383-2393, 1996.

Feng, J., Xi, N., Zhang, F., Zhao, J., Hu, P. e Sun, J. Distributions and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an emerging industrial city (Xinxiang). *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, n. 1, p. 1–14, 2016.

Fengyu, Z, Shouliang, H, Beidou X, Jingtian Z. A 60-year sedimentary record of natural and anthropogenic impacts on Lake Chenghai, China. *Journal of Environmental Sciences*. v.24, n 12, p. 602-609, 2012.

Fernades, G. M. Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido Cearense usando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acarau-Ceará). Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, 2016.

Fernandes, H.M.; Bidone, E.D.; Veiga, L.H.; Patchineelam S.R. Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, v.85, p.259-264, 1994.

Fernandes, M. B.; Sicre, M.-A.; Cardoso, J. N.; Macedo, S. J.; Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *Sci. Total Environ*. v. 231, n.1, 1999.

Fernández, P., Vilanova, R.M., Grimalt, J.O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environ. Sci. Technol*, v.33, p.3716–3722, 1999.

Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, P., Grimalt, J.O. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.1906–1913, 2000.

Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.F. & Eglinton, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, v.31, p.745-749. 2000.

Fitchko, J. e Hutchinson, T.C. A comparative study of heavy metal concentrations in river mouth sediments around the Great Lake, J. *Great Lakes Res, Canadá*, v.1, n.1,p.46-78, 1975.

Förstner, U.; Wittmann, G. T. W. Metal pollution in the aquatic environment. Second revised edition. Berlin, *Springer Verlag*. P.486, 1981.

Förstner, U.; Wittmann, G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. *Springer, Heidelberg*, 1983.

Förstner, U.; Salomons, W.; Stigliani, W. Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Berlin: *Springer*, cap. 11, 1995.

Freire, G. S. S.; Gomes, D. F.; Lima, S. F.; Maia, L. P. & Lacerda, L. D. Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará Coast, North-Eastern Brazil. In: Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments. Lacerda, L. D.; Santelli, R. E.; Duursma, E.; Abrão, J. J. (Eds.). *Springer-Verlag. Berlin*, p. 365-377. 2004.

Frignani, M.; Belluci, L.G.; Favotto, M.; Albertazzi. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Venice Lagoon. *Hydrobiologia*, v.494, p.283-290, 2003.

Gale, S.J.; Haworth, R.J. & Pisanu, P.C. The  $^{210}\text{Pb}$  chronology of Late Holocene deposition in an eastern Australian Lake Basin. *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)* 14: 395-408, 1995.

Gao, X., Chen, S., Xie, X., Long, A. e Ma, F. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environ Pollut*, v.148, n.1, p.40-7, 2007.

Gatti, L.V. Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP). Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. 146p, 1997.

Gatti, L.V.; Mozeto, A.A. & Artaxo, P. Trace elements in lake measured by the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods*. 150 (1-4): 298-305, 1999.

Giger, W., Schaffner, C., Wakehan, S.G., Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 44, p. 119-129, 1980.

Godoy, J.M. and Schutteldopf, H. Considerations about the  $^{226}\text{Ra}$  gross alpha counting determination. *J. Rad. Nucl. Chem. Art.* 111, 2, 329-335, 1987.

Godoy, J.M., Moreira, I., Simões Filho, F.F. and Mozeto, A. An alternative method for the determination of excess  $^{210}\text{Pb}$  in sediments. *Rad. Prot. Dos.* 75, 111-115, 1998.

Gomes, R. L.; Avcioglu, E.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N. Steroid estrogen determination in sediment and sewage sludge: a critique of sample preparation and chromatographic/mass spectrometry considerations, incorporating a case in method development. *Trends in Analytical Chemistry*, v.23, n.10-11, p.737-743, 2004.

González-Oreja, J. A.; Saiz-Salinas, J. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, v.36, p.868, 1998.

Grimalt, J. O.; Fernandez, P.; Bayona, J. M.; Albaiges, J.; Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters, *Environ. Sci. Technol.* v.24, n.3, p. 357-363, 1990.

Grimalt, J.O., van Drooge, B.L., Ribes, A., Vilanova, R.M., Fernandez, P., Appleby, P. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere*, v.54, p.1549–1561. 2004.

Guerra, L. V., Processos microbiológicos e composição da matéria orgânica relacionados à eutrofização de uma lagoa costeira hipersalina, L. Araruama, RJ. Dissertação de mestrado, Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil, 2008.

Guo, W.; Huo, S.; Xi, B.; Zhang, J.; Wu, F. Heavy metal contamination in sediments from typical lakes in the five geographic regions of China: Distribution, bioavailability, and risk. *Ecological Engineering. China*, v.81; p.243-255, 2015.

Hijosa-Valser, M.H; Bécares, E.; Fernández-Aláez, C.; Fernández-Aláez, M.; Mayo, R.; Jiménez, J.j.; Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NWSpain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. *Science of the Total Environment*. V. 544, p.797–810, 2016.

Isobe, K. O.; Taro, M.; Chiem, N. H.; Min, L. Y.; Takada, H. Effect of Environmental Factors on the Relationship between Concentrations of Coprostanol and Fecal Indicator Bacteria in Tropical (Mekong Delta) and Temperate (Tokyo) Freshwaters *Appl. Environ. Microbiology*, v.70, p.814, 2004.

Jesus, T.A. Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do lago das Garças (São Paulo – SP ), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sediment lacustre. Tese apresentada a escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 135p. 2008.

Jenkins, B.M.; Jones, A.D.; Turn, S.Q.; Williams, R.B. Particle concentrations, gas- particle partitioning and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, v.30, p. 3825-3835, 1996.

Kafilzadeh, F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Soltan Abad River, Iran. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, v.41, p.227–231, 2015.

Kafilzadeh, F., Shiva, A. H. e Malekpour, R. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediments of the Kor River, Iran. *Middle-East Journal of Scientific Research*, v.10, n.1, p. 01-07, 2011.

Kankilic, G.B., Tüzün, I., Kadio-glu, Y.K. Assessment of heavy metal levels in sediment samples of Kapulukaya Dam Lake (Kirikkale) and lower catchment area. *Environ. Monit. Assess*, v.185, p.6739–6750. 2013.

Lacerda, L.D e Lima Jr, L.G. Distribuição espacial e acumulação de metais em sedimentos da lagoa do Banana Caucaia, Ceará. *Geochimica Brasiliensis*, Fortaleza, v.22, n.1, p.34-44, 2008.

Leeming, R.; Ball, A.; Ashbolt, N.; Nichols, P. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*, v.30, n.12, p.2893–2900, 1996.

Leite, M.A, 2002. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana - SP. Tese de doutorado, Escola de engenharia de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2002.

Leite, N. F.; Peralta-Zamora, P.; Grassi, M. T. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 6, p. 904–911, 2011.

Li, C.; Huo, S.; Yu, Z.; Guo, W.; Xi, B.; He, Z.; Zeng, X.; Wu, F. Historical records of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a shallow eutrophic lake: Impacts of sources and sedimentological conditions. *Journal of environmental science*. 2015.

Li, H.B; Yu S.; Li, G.L.; Deng, H.; Xu, B.; Ding, J.; Gao, J.B.; Hong, U.W.; Wong, M. H.; Spatial distribution and historical records of mercury sedimentation in urban lakes under urbanization impacts. *Science of the Total Environment*, v.117, n 125, p 445-446, 2013.

Lima, A. L. C.; Farrington, J. W.; Reddy, C. M. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environmental Forensics*, v. 6, n. 2, p. 109–131, 2005.

Lima, M.F.B. Esteróis e disruptores endócrinos em sedimentos como indicadores da contaminação no rio Acaraú-CE. Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR-Universidade Federal do Ceará, 2016.

Leeming, R., Stark, J.S., Smith, J.J. Novel use of faecal sterols to assess human fecal contamination in Antarctica: a likelihood assessment matrix for environmental monitoring. *Antarctic Sci.*, p.1–13, 2014.



Lopes, F. C.R. A centralidade da Parangaba como produto da fragmentação de Fortaleza (CE). Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Geografia, da Universidade Federal do Ceará. 161p, 2006.

Lopez, D.L., Gierlowski-Kordesch, E., Hollenkamp, C. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *Water Air Soil Pollut*, v. 213, p.27–45, 2010.

Loureiro, D.; Fernandez, M; Herms, F.; Araújo, C.; Lacerda, L.D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, Rio de Janeiro, v.16, n.3, p.353-364, 2012.

Luz, L.P; Filho, P.J.S; Sousa, E.E.H; Kerstner, T.; Caramão, E.B. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3—(Patos Lagoon, Brazil). *Microchemical Journal*. V.96, p.161–166, 2010.

Marcussen, H.; Dalsgaard, A.; Holm, P. E.; Content, distribution and fate of 33 elements in sediments of rivers receiving wastewater in Hanoi, Vietnam. *Environ. Pollut*, v.155, n.41, p.41-51, 2008.

Margalef, R. *Limnología*. Editora Ômega: Barcelona. 1010 p, 1983.

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 de Doutorado, 237 folhas, Universidade de São Paulo. 2005.

Martins, C.C; Fillmann, G; Montone, R.C. Natural and Anthropogenic Sterols Inputs in Surface Sediments of Patos Lagoon, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*., v. 18, n. 1, p.106-115, 2007.

Martins, C. C.; Ferreira, J. A.; Taniguchi, S.; Mahiques, M. M.; Bícigo, M. C.; Montone, R. C. Spatial distribution of sedimentary linear alkylbenzenes and faecal steroids of Santos Bay and adjoining continental shelf, SW Atlantic, Brazil: origin and fate of sewage contamination in the shallow coastal environment. *Marine pollution bulletin*, v. 56, n. 7, p. 1359-1363, 2008.

Martins, C.C, Seyffert, B.H., Braunb, J. A. F. e Fillmann, G. Input of Organic Matter in a Large South American Tropical Estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) Indicated by

Sedimentary Sterols and Multivariate Statistical Approach. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 22, n.8, p.1585-1594, 2011.

Martins, C.C., Cabral, A.C., Barbosa-Cintra, S.C.T., Dauner, A.L.L., Souza, F.M., An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Environmental Pollution*, v.188, p.71–80, 2014.

Marty, Y.; Quemeneur, M.; Aminot, A.; LE Corre, P. Laboratory study on degradation of fatty acids and sterols from urban wastes in seawater. *Water Research*, v.30, n.5, p.1127-1136, 1996.

Mater, L.; Alexandre, M. R.; Hansel, F. A.; Madureira, L. A. S.; J. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil *Braz. Chem. Soc.* v.15, n.5, 2004.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of brazilian soils. *Environ. Pollution*. v. 111, p. 429-435, 2001.

McCalley, D.V., Cooke, M., Nickless, G. Effect of sewage treatment on faecal sterols. *Water Res.* v.15, p.1019–1025, 1981.

McReady, S.; Slee, D.J.; Birch, G.F.; Taylor, S.E. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sidney Harbour, Australia. *Marine Pollution*, v. 40, p.999-1006, 2000.

Medeiros, O.M., Bícigo, M. C., Castelao, R.M., Rosso, C.L., Fillmann, G., Zamboni, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil, v.31, n.1, p.77-87, 2005.

Mejanelle, L.; Laureillard, J. Lipid biomarker record in surface sediments at three sites of contrasting productivity in the tropical North Eastern Atlantic. *Mar. Chem*, v.108, p.59-76, 2008.

Meire, R. O., Azeredo A, Pereira M de S, Torres JP, Malm O. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere*, v. 73, n. 1, p.180–185, 2008.

Mendonça, R.B. Estudos de espécies metálicas associadas ao MP10 e MP2,5 oriundos de emissões veiculares. Tese apresentada ao Programa de Pósgraduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 148p, 2013.

Meniconi, M. F. G.; Gabardo, I. T.; Carneiro, M. E. R.; Barbanti, S. M.; Silva, G. C.; Massone, C. G. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization--Case Studies Environ. Forensics, v.3, p.303, 2002.

Meyers, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*. v.34, p. 261-289, 2003.

Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., Doumenq, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea(Gulf of Fos area, France), *Marine Pollution Bulletin*, v.54, p.566–575, 2007.

Mozeto, A.A. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M.; Bicudo, D. C. (Org.). *Amostragem em Limnologia*. São Carlos, p. 295 – 320, 2004.

Mozeto, A. A.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce, 1ª ed., *Cubo Multimídia*: São Carlos, 2006.

Muri, G.; Wakeham, S.G; Effect of depositional regimes on polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) sediments. *Chemosphere*. v.77, p.74–79, 2009.

Mudge, S.M., Bebianno, M.J.A.F., East, J.A., Barreira, L.A., 1999. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. *Water Res.* v.33, p.1038–1048, 1990.

Mudge, S. M.; Bebianno, M. J. Sewage contamination following in a accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, v. 34, n. 3, p. 163-170, 1997.

Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A.A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination* 17: 269-278, 2008.

Neff, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Applied Science*, London, UK. p. 262, 1979.

Nishigima, F. N.; Weber, R. R.; Bicego, M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil *Marine Pollution Bull.*, v. 42, p.1064, 2001.

Nishimura, M., 5b-isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 423–432, 1982.

Notar, M., Leskovsek, H., Faganeli, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar Pollut Bull.*, v.42, n.1, p.36-44, 2001.

Novotny, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In.: Salomons, W.; Förstner, U.; Mader, P. *Heavy metals: Problems and solutions*. Springer, Germany. p. 33-52, 1995.

Oliveira, A. P. pedogênese de espodosolos em ambientes da formação barreiras e de restinga do sul da Bahia. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Viçosa. 102p, 2007.

Oliveira, M. R. B.; O crescimento urbano e o risco à poluição das águas subterrâneas freáticas no entorno da lagoa da Parangaba, Fortaleza – Ceará. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, 151p. Fortaleza- CE, 2013.

Oygard, J. K.; Mage, A.; Gjengedal, E.; Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Res.*, v.38, p.2851, 2004.

Owens, P.N. & Walling, D.E. Temporal changes in the metal and phosphorus content of suspended sediment transported by Yorkshire Rivers, U.K. over the last 100 years, as recorded by overbank floodplain deposits. *Hydrobiologia* 494: 185-191, 2003.

Pardos, M.; Benninghoff, C.; Alencastro, L.F.; Wildi, W. The impact of a sewage treatment plant's effluent on sediment quality in a small bay in Lake Geneva (Switzerland– France). Part 1: Spatial distribution of contaminants and the potential for biological impacts. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 9: 41–52, 2004.

Patton D.; Reeves A.D. Sterol concentrations and temporal variations on the north shore mudflats of the firth of Tay, Scotland. *Mar Pollut Bull*, v. 38, n. 7, p. 613-618, 1999.

Pereira, K. R. Caracterização geoquímica de sedimentos e águas superficiais da orla de Belém entre o canal do Una e o de Val de Cans (PA). Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém-PA, 2001.

Pereira, M. E.; Duarte, A. C.; Millward, G. E.; Abreu, S. N.; Vale, C. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal), *Water. Sci. Technol.* v.37, p.125-130, 1998.

PLANMOB – Plano de mobilidade de Fortaleza, INPLANFOR – Instituto de Planejamento de Fortaleza, 116p. 2015.

Portes, E.V.S., Marcadores geoquímicos em amostras de sedimentos do lago Coari, AM, Brasil. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 121p, 2010.

Pozo, K., Perra, G., Gomez, V. Barra, R. e Urrutia, R. Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in a dated sediment core of a high altitude mountain lake: Chungara lake- Northern Chile (18°S). *Journal Chile Chemical Society*, v.59, N° 3, 2014.

Puerari, L., Carreira, R.S., Neto, A.C.B., Albarello, L.C. e Gallottac, F.D.C. Regional Assessment of Sewage Contamination in Sediments of the Iguaçu and the Barigui Rivers (Curitiba City, Paraná, Southern Brazil) using Fecal Steroids. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.00, n.00, p.1-8, 2012.

Qu, W., Xue, B. Su, C., Wang, S. Evaluation of biogenic and anthropogenic inputs of aliphatic hydrocarbons to Lake Taihu sediments using biomarkers. *Developments in Hydrobiology*, v.194, p. 89-95, 2007.

Raza, M., Zakaria, M.P., Hashim, N. R., Yim,, U.H., Kannan, N., Ha, S, Y. Composition and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Peninsular Malaysia: indication of anthropogenic input. *Environ Earth Sci*, v.70, p.2425–2436, 2013.

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., e Mee, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut Bull*, v.44, n.1, p.48-62, 2002.

Richard, E.C., Hamacher, C., Farias, C.O., Dore, M.O., Ribeiro, N. C. M., Passos, M. A.,Martinho, P. F., Godoy, J. M. e Carreira, R.S. Historical Evolution of Organic Matter Accumulation in a Coastal Bay in the SW Atlantic, Brazil: Use of Sterols and n-Alcohols as Molecular Markers. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.25, n.8, p.1380-1390, 2014.

Rognerud, S.; Fjeld, E. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *Ambio* v.30, p.11-19, 2001.

Saliot, A.; Laureillard, J.; Scribe, P.; Sicre, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. *Marine Chemistry*, v. 36, n. 1-4, p. 233- 248, 1991.

Saliot, A. Marine organic biogeochemistry. *Oceanis*, v.20, n.1-2, p.1-197, 1994.

Sampaio, F. I. S. Diagnóstico sócio-ambiental e da qualidade de água de um ecossistema lacustre urbano de Fortaleza-CE: lagoa da Parangaba. Monografia submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Gestão Ambiental Urbana, do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFET-CE, 2007.

Sanches Filho, P.J, Luz, L.P, Betemps, G.R, Camarão, E.B. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the “Saco do Laranjal” – (Patos Lagoon, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* .v.64, p.1933–1937, 2012.

Santos, I.R.; Baisch, P.; Lima, G.T.N. Metais pesados em sedimentos superficiais da lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguai. *Geochim. Brasil*, Rio Grande, v. 17, n.1, p.37-47, 2003.

Sany, S. B. T, Rezayi, M., Hashim, R., Salleh, A., Mehdinia, A e Safari, O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediment of Klang Strait, Malaysia: Distribution Pattern, Risk Assessment and Sources. *PLOSone*, v.9, 2014.

Saraiva, A. L. de L.; Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo na Baía do Guajará - Belém (PA). 2007. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2007.

Sarkar, S.K.; Frančišković-Bilinski, S.; Bhattacharya, A.; Saha, M.; Bilinski, H. Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the Hugli River, northeast India and their environmental implications. *Environment International*, v.30, p1089 – 1098, 2004.

Scheffer, E. W.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T.; Fatores que governam a especia o do cobre em ambientes aquáticos urbanos: Evid ncias da contribui o de sulfetos sol veis, *Quim. Nova*, v.30, n.2, p.332-338, 2007.

Schneider, A.R., Stapleton, H.M., Cornwell, J., Baker, J.E. Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the northern great lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3809–3815. 2001.

Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M., Imrodem, D.M., *Environmental organic chemistry*. A Wiley-Interscience, New York, 1993.

Selvam, A.P., Priya, S.L., Banerjee, K., Hariharan, G., Purvaja, R., Ramesh, R. Heavy metal assessment using geochemical and statistical tools in the surface sediments of Vembanad Lake Southwest Coast of India. *Environ. Monit. Assess*, v.184, p.5899–5915. 2013.

SEMAN – Secretária de Meio Ambiente e Controle Urbano. *Relatório do mapeamento batimétrico das lagoas de Fortaleza*, 2007.

Silva Filho, E. V.; Sella, S. M.; Spinola, E. C.; Santos, I. R.; Machado, W.; Lacerda, L. D.; *Microchem. J.* v.82, p.196, 2006.

Silva, T.F., Azevedo, D.A e Neto, F. R. A. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.18, No. 3, p.628-637, 2007.

Sinex, S.A., Wright, D.A. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull*, v.19, p.425–431, 1988.

Shah, V. G.; Hugh Dunstan, R.; Geary, P. M.; Coombes, P.; Roberts, T. K.; Von Nagy-Felsobuki, E. Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples. *Water Research*, v. 41, n. 16, p. 3691-3700, 2007.

Shiguang, L., Xinxin H., Ya T., Chengmin, H., Weiyang, Xi. Changes in lacustrine environment due to anthropogenic activities over 240 years in Jiuzhaigou National Nature Reserve, southwest China. *Quaternary International*. v.349, p.367e375, 2014.

Shreadah, A. M., Said, T. O., Abd, M. I., Monem, E. L , Fathallah, E. M. I., Mahmoud, M. E. PAHs in Sediments along the Semi-closed Areas of Alexandria, Egypt. *Journal of Environmental Protection*, v.2, p.700-709, 2011.

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E., Eadie, B.J. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Organic Geochemistry*. v. 31, p. 1133–1142, 2000.

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., Klump, J.V. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology*. v.177, p.309–322, 2001.

Silliman, J.E & Schelske. C.L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida. *Organic Geochemistry*, v.34, p.253-260, 2003.

Silva, C. E. M, Carreira, R. S., Ribeiro, P.V. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, v.32, n.7, p.1805-1811, 2009.

Smol, J.P. Paleolimnology: an important tool for effective ecosystem management. *Journal of Aquatic Ecosystems Health* 1: 49-58, 1992.



Smol, J.P. Pollution of lakes and rivers – A Paleoenvironmental Perspective. 2a ed. Blackwell Publishing. 383p, 2008.

Sousa, R.R, Caracterização química dos sedimentos de fundo do reservatório água preta (Belém-PA). Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da universidade federal do Pará, 76p. Belém-PA, 2010.

Souza, H. M. L, Taniguchi, S., Bicego, M. C., Oliveira, L.A., Oliveira, T. C. S., Barroso, H. S e Zanotto, S. P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Superficial Sediments of the Negro River in the Amazon Region of Brazil. Journal Brazillian. Chemical Society, v.26, No. 7, p.1438-1449, 2015.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – Método 3125 B – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Method - 22 ed, 2012.

Sun, M.-Y.; Wakeham, S. G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. Organic Geochemistry, v.28, n.12, p.773-784, 1998.

Sundin, K. A.; Leeming, R. L.; Stenstrom, T. A. B. Degradation of faecal sterols in urine for assessment of faecal cross-contamination in source-separated human urine and urine storage tank sediment. Water Research, v.33, n.9, p.1975-1980, 1999.

Takada, H.; Meyers, R.A., ed.; John Wiley; Sons. Eganhouse, R. P. Em Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation; Inc. New York, cap. 8, 1998.

Taylor, C. D.; Smith, S. O.; Gagosian, R. B. Use of microbial enrichments for the study of the anaerobic degradation of cholesterol. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.45, p.2161-2168, 1981.

Tenzer, G.E, Meyers, P.A, Robbins, J.A, Eadie, B.J, morehead, N.R & Lansing, M.B. Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan-Ontario border. Organic Geochemistry. v.30, p. 133-146. 1999.

Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspin Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, p.44-60, 2004.

Tolosa, I.; Mesa, M.; Alonso-Hernandez, C. M. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine pollution bulletin*, v. 86, n. 1, p. 84-90, 2014.

Tomaszewski, J.E.; Smithenry, D.W.; Cho, Y.M.; Luthy, R.G.; Lowry, G.V.; Reible, D.; Macek, T.; Surá, M.; Chrastilova, Z.; Demnerova, K.; Macková, M.; Pavliková, D.; Szekeres, M.; Sylvestre, M. Treatment and containment of contaminated sediments. p. 137–178. In: Reible, D.; Lanczos, T. (Eds.). *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments*. Springer, 2006.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. EPA Method 3545: Pressurized Fluid Extraction (PFE), 1998.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. EPA Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 1998.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. EPA, Method 8015C: Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography. Revision 3, 2007.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. EPA, Method 7473. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry”, 2007.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. EPA, Method 6010C. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Rev. 01, 2007.

Vane, C.H; Kim, A.W; McGowan, S.; Leng, M.J.; Heaton, T.H.E.; Kendrick, C.P.; Coombs,P.; Yang,H.;Swann,E.A.Sedimentary records of sewage pollution using faecal markers in contrasting periurban shallow lakes.*Science of the Total Environment*, Londres, v.409, p.345–356, 2010.

Vasconcelos, F.P; Queiroz-Filho, C. Educação ambiental para o uso das superfícies lacustres (município de fortaleza), p.14, in Anais de encontro de iniciação científica da UECE, Fortaleza,2002.

Vecchiato, M.; Zambon, S.; Argiriadis, E.; Barbante, C.; Gambaro, A.; Piazza R. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils *Microchemical Journal*,120, p. 26-33, 2014.

Venkatesan, M.I. Occurrence and possible sources of perilene in marine sediments – a review. *Marine Chemistry*, v.5, p.1-27, 1988.

Vidal, R. M. B.; Becker, H. Distribuição de Manganês , Ferro, Matéria Orgânica e Fosfato nos Sedimentos de Fundo do Manguezal do rio Piranji, Ceará. Fortaleza, 2006.

Vilaclara, G.; Rico, R. & Miranda, J. Effects of perturbations on diatom assemblages in Tlaxcala Paleolake, Mexico. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 26: 846-851, 1997.

Volkman, J. K.; Holdsworth, G. D.; Neill, G. P.; Bavor JR., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science Total Environment*, 112. p. 203-219, 1992.

Volkman, J. K.; Barret, S. M.; Blackburn, S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L.; Gelin, F. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, v.29, n.5-7, p.1163-1179, 1998.

Volkman, J. K. Em *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes*; Hutzinger, O.; Kostianoy, A.; Barceló, D., eds.; Springer-Verlag, p.27-70, 2006.

Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield. A. Evaluation of Tools to Identify Hydrocarbon Sources in Recent and Historical Sediments of a Tropical Bay. *Marine Chemistry.*, v.21, p.67–79, 2010.

Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y, Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P. e Mullin, J. Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentiation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs–The 1994 Mobile Burn Study. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, n.18, p.3100–3109, 1999.

Wang, J.-Z., Guan, Y.-F., Ni, H.-G., Liu, G.-J., Zeng, E.Y. Fecal steroids in riverine runoff of the Pearl River Delta, South China: levels, potential sources and inputs to the coastal ocean. *J. Environ. Monitor*, v.12, p.280–286, 2010.

Wang, Z., Yang, C., Parrott, J.L., Frank, R.A., Yang, Z., Brown, C.E., Hollebone, B.P., Landriault, M., Fieldhouse, B., Liu, Y., Zhang, G., Hewitt, L.M. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 271, p. 166–177, 2014.

Waterson, E. J.; Canuel, E. A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and  $^{13}\text{C}$ TOC analyses. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 4, p. 422-439, 2008.

Wakeham, S.G.; Shaffner, C.; Xer, W.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments -I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.v.44, p.403-413, 1979.

Wetzel, R.G. *Limnology*. Philadelphia: Saunders College, 767 p, 1983.

Witt, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v.31, p.237-248, 1995.

Writer, J.H.; Leenheer, J.A.; Barber, L.B.; Amy, G.L.; Chapra, S.C. Sewage contamination in the upper Mississippi river as measured by the faecal sterol, coprostanol. *Water Res*, v.29, p. 1427-36, 1995.

Yunker, M.B, Macdonald, R.W.,Vingarzan, R.,Mitchell, R.H., Goyette, D. e Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v.33, n.4, p.489–515, 2002.

Yunker, M.B & Macdonald, R. W. Alkane and PAH depositional history, source and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. *Org. Geochemistry*, v. 34, p. 1429-1454, 2004.

Zimmerman, A. R.; Canuel, E. A. Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay. *Limnol. Oceanog*, v.47, p.1084, 2002.

Zhang GY, Zheng XM, Zhou LM, Huang WD, Qian P, Wang YJ. Atmospheric wet deposition of mercury and assessment of its effects on ecological hazard. *Environmental Chemistry*, v.29, p.147, 2010.