



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRRAFIA**

LEONARDO HENRIQUES MELLO

**DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DO GUAJARÁ, PARÁ -
BRASIL**

BELÉM

2014

LEONARDO HENRIQUES MELLO

**DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DO GUAJARÁ, PARÁ -
BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientador(a): Dra. Silvia Keiko Kawakami

BELÉM

2014

LEONARDO HENRIQUES MELLO


**DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DO GUAJARÁ, PARÁ -
BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

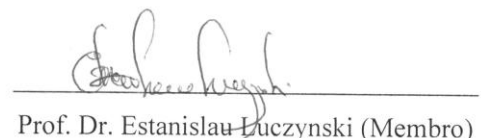
Data de aprovação: 21 / 01 / 2014

Conceito: excelente

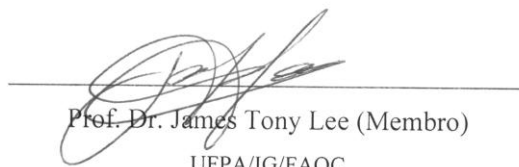
Banca examinadora:



Profa. Dra. Silvia K. Kawakami (Orientadora)
UFPA/IG/FAOC



Prof. Dr. Estanislau Luczynski (Membro)
UFPA/IG/FAOC



Prof. Dr. James Tony Lee (Membro)
UFPA/IG/FAOC

À minha família!

AGRADECIMENTOS

A Deus, à Nossa Senhora de Aparecida e à Nossa Senhora de Nazaré por me proporcionarem mais uma etapa de vida.

Aos meus pais, Antônio José Corletto de Mello e Rejane Henriques Mello, por todas as oportunidades concedidas e pelo apoio incondicional que me foi dado em toda a minha vida. Amo vocês.

À minha irmã, Dandara, por todo o amor compartilhado.

À minha secretária, dona Rai, que está ao meu lado desde quando eu era criança, por todo o carinho e apoio dado.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – INCT Ambientes marinhos e tropicais (CNPQ) pelo apoio financeiro.

À minha orientadora, Professora Dra.Silvia Keiko Kawakami, pela oportunidade de estágio, orientação neste trabalho e por toda a ajuda prestada durante a realização do mesmo. Muito Obrigado!

Aos amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Oceanografia Química (LOQ), Camila, Rafael, Marina, Fábio, Igor, Rogério, pela ajuda e principalmente pelos momentos de descontração.

A minha companheira de laboratório, Camila Evangelista, pela oportunidade de lhe auxiliar no seu trabalho de mestrado, bem como por todo o ensinamento que me foi repassado para concretização deste trabalho.

Aos amigos da turma “Oceano 2010”, em especial àqueles que continuam juntos desde o primeiro semestre, Ana Carolina, Arthur, Fábio, Fernanda, Francisco, Guilherme, Lorena, Rogério, Thuareag e Yuri, por todo o conhecimento compartilhado e por todos esses 4 anos de amizade. Valeu galera.

Ao corpo docente da Faculdade de Oceanografia, pelo conteúdo, experiência profissional e conhecimento científico repassado através de todas as disciplinas ministradas, ou através das atividades de extensão que permitiram um aprendizado empírico-científico fundamental para a minha formação.

A todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal, moral e acadêmica.

Meus sinceros agradecimentos.

“...E a recordação, vai por onde eu for.
É um sol que nasce, no retrovisor...”

“Velho dia” – Fino Coletivo

RESUMO

A zona costeira paraense é de suma importância econômica, haja vista que está diretamente relacionada às atividades pesqueiras, turísticas e imobiliárias. Dentre os ambientes encontrados nesta região, o estuarino pode ser considerado o de maior dinamismo, já que está frequentemente sujeito a forçantes físicas e hidrodinâmicas, que são responsáveis pelas definições morfológicas e biogeoquímicas. Estas forçantes permitem alterações ambientais, bem como possíveis impactos sociais, principalmente, quando relacionadas à poluição. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são considerados poluentes prioritários por agências ambientais devido ao potencial carcinogênico, teratogênico e mutagênico. Matrizes como solo e sedimento são capazes de acumular estes compostos, sendo, bons indicadores de contaminação. Visto a importância desses hidrocarbonetos para a compreensão das resultantes de poluição em ambientes estuarinos, o presente trabalho visou investigar a distribuição e nível de contaminação de HPAs nos sedimentos da Baía do Guajará, indicando suas prováveis fontes e classificando-os conforme os principais critérios de qualidade dos sedimentos. Foram escolhidos sete pontos, incluindo desembocaduras de microbacias de drenagem da região metropolitana de Belém e áreas de referência, sem urbanização significativa. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD), segundo método já otimizado. O somatório da concentração de HPAs (Σ HPAs) variou de 23,83 a 268,70 ng g⁻¹, sugerindo condições de não impacto à moderadamente impactado, semelhantes às encontradas por estudos. A amostra do “Furo do Maguari” foi a que apresentou maior contaminação em relação ao ponto de referência (Ilha das Onças). Através da aplicação de razões diagnósticas foi possível distinguir fontes e origens desses contaminantes. Os baixos valores para as razões entre as concentrações de HPAs de baixo peso molecular e HPAs de alto peso molecular (Σ HPAs_{Leves}/ Σ HPAs_{Pesados}) mostraram predomínio natural relacionado à origem pirolítica. Entretanto, as razões entre as concentrações de HPAs específicos, tais como Fluoranteno/Pireno e Fluoranteno/Fluoranteno+Pireno indicaram influência de fontes antrópicas, relacionadas à queima de combustíveis fósseis. Além disso, também ficou clara a correlação positiva entre o teor de carbono orgânico total (COT), a granulometria e o conteúdo de HPAs para área de estudo.

Palavras-Chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Poluição. Estuário Guajará.

ABSTRACT

The coastal zone of Para is of paramount economic importance, considering that it is directly related to fishing activities, tourism and urban occupation. Among the environments found in this region, the estuarine environment can be considered the most dynamic, as it is often subject to physical and hydrodynamic factors, which are responsible for the morphological and biogeochemical characteristics. These allow environmental changes as well as potential social impacts, especially when related to pollution. The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are considered priority pollutants by environmental agencies because of the potential carcinogenic, teratogenic and mutagenic. Matrices such as soil and sediment are able to accumulate these compounds, being good indicators of contamination. Seen the importance of these hydrocarbons to understanding the resulting pollution in estuarine environments, the present work aimed to investigate the distribution and level of contamination of PAHs in sediments of the Guajará Bay, indicating their possible sources and classification them according to the main quality criteria sediment. Seven points were chosen, including the mouths of the drainage channels of Belém Metropolitan Region and reference areas without significant urbanization. The samples were analyzed by liquid chromatography high efficiency with diode array detection (HPLC-DAD), second method already optimized. The sum of the concentration of PAHs (Σ HPAs) ranged from 23.83 to 268.70 ng g⁻¹, suggesting no impact our conditions of moderately impacted. The sample of "Furo do Maguari" showed the highest contamination in relation to the reference point ("Ilha das Onças"). Across the diagnostic ratios was possible to distinguish sources and origins of these contaminants. The low values for the ratios between the concentrations of PAHs of low molecular weight and high molecular weight PAHs (LMW/HMW) showed predominantly related to natural pyrolytic origin. However, the ratios between the concentrations of specific PAHs such as Fluoranthene / Pyrene and Fluoranthene / Fluoranthene + Pyrene indicated anthropogenic influence, related to fossil fuel sources. Moreover, it also became clear positive correlation between the content of total organic carbon (TOC), grain size and content of PAHs to the study area.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Pollution. Guajara Estuary.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1. Lista dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA, com as suas respectivas estruturas, nomenclaturas e toxidades.)..... | 15 |
| Figura 2. Canal retificado da Avenida Doca de Souza Franco, região central de Belém, com a ilustração da interação entre a drenagem de esgoto urbano e a água estuarina. | 19 |
| Figura 3. Área de estudo, com as indicações espaciais dos pontos de amostragem..... | 22 |
| Figura 4. A. Draga do tipo Van Veen; B. Recipiente de armazenagem do sedimento. | 24 |
| Figura 5. A. Secagem das amostras; B. Sedimento Pulverizado | 25 |
| Figura 6. A. Extração via ultrasom; B. Centrifugação do extrato. | 26 |
| Figura 7. Concentração do extrato..... | 26 |
| Figura 8. Fluxograma do método analítico de HPAs. | 27 |
| Figura 9. Diagrama de Perjup com a representação das amostras de fundo da baía do Guajará. | 30 |
| Figura 10. Diagrama de Shepard para as amostras da baía do Guajará..... | 31 |
| Figura 11. Concentrações totais de HPAs nas amostras de sedimento da baía do Guajará. | 33 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários..... | 16 |
| Tabela 2 - Principais razões diagnósticas aplicadas aos estudos de HPAs | 18 |
| Tabela 3 - Valores de HPAs reportados para ambientes marinhos e estuarinos em diferentes regiões..... | 20 |
| Tabela 4 - Coordenadas e características referências dos pontos de amostragem..... | 23 |
| Tabela 5 - Parâmetros cromatográficos aplicados para a análise dos HPAs. | 27 |
| Tabela 6 - Resultado do "Branco do Método" (ng g ⁻¹)..... | 28 |
| Tabela 7 - Coeficientes de regressão linear e equações das retas para os compostos analisados. | 29 |
| Tabela 8 - Granulometria e COT das amostras | 30 |
| Tabela 9 - Concentração em ng g ⁻¹ de HPAs leves e pesados nas amostras coletadas, com suas respectivas somatórias | 32 |
| Tabela 10 - Concentrações (ng g ⁻¹) obtidas de HPAs nos pontos de amostragem e níveis de contaminantes permitidos em sedimentos estabelecidos pelo CONAMA 344/2004 | 34 |
| Tabela 11 - Razões diagnósticas para as amostras da baía do Guajará | 35 |
| Tabela 12 - Matriz de correlações lineares entre a somatória dos HPAs, granulometrias e teores de carbono orgânicos estudados nas amostra da baía do Guajará (Correlação de Person “r”, para p < 0,05)..... | 37 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | CONSIDERAÇÕES INICIAIS | 13 |
| 1.2 | HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) | 14 |
| 1.2.1 | Características gerais..... | 14 |
| 1.2.2 | Propriedades físico-químicas dos HPAs..... | 15 |
| 1.2.3 | Caracterização de fontes de emissão de HPAs | 17 |
| 2 | OBJETIVOS | 18 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 18 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 18 |
| 3 | JUSTIFICATIVA..... | 19 |
| 4 | CONTAMINAÇÃO DE ESTUÁRIOS POR HPAs | 20 |
| 5 | LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GERAIS | 21 |
| 5.1 | MORFOLOGIA | 21 |
| 5.2 | GEOLOGIA | 21 |
| 5.3 | VEGETAÇÃO..... | 22 |
| 5.4 | CLIMA | 22 |
| 6 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 23 |
| 6.1 | ATIVIDADES DE CAMPO | 23 |
| 6.1.1 | Amostragem..... | 23 |
| 6.1.2 | Armazenamento | 24 |
| 6.2 | ATIVIDADES LABORATORIAIS..... | 24 |
| 6.2.1 | Limpeza do material | 24 |
| 6.2.2 | Granulometria | 24 |
| 6.2.3 | Análise do conteúdo de carbono orgânico | 25 |
| 6.2.4 | Determinação de HPAs..... | 25 |
| 6.2.4.1 | Secagem e pulverização..... | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 6.2.4.2 Extração, Centrifugação e Concentração..... | 26 |
| 6.2.4.3 Análise | 26 |
| 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 28 |
| 7.1 MÉTODO ANALÍTICO DE HPAs | 28 |
| 7.1.1 Branco do Método | 28 |
| 7.1.2 Linearidade do Método..... | 28 |
| 7.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)..... | 29 |
| 7.3 HPAs PRESENTES NOS SEDIMENTOS | 31 |
| 8 CONCLUSÃO | 38 |
| REFERÊNCIAS | 39 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O termo estuário é utilizado para indicar a região interior de um ambiente costeiro onde ocorre o encontro das águas fluviais com a do mar que é transportada por correntes de maré, estendendo-se rio acima até o limite da influencia da maré (MIRANDA et al., 2002).

Elos entre as águas da drenagem continental com os mares, os estuários apresentam complexas interações sócio-ambientais de grande importância para o desenvolvimento. As atividades humanas, que estão diretamente relacionadas à poluição orgânica, são diversas nestas áreas, onde contrastam: exploração às riquezas ambientais, sobretudo a pesca e ao turismo, com o desenvolvimento portuário, urbano e industrial.

A Baía do Guajará, foco do presente estudo, faz parte do Estuário Amazônico. E corresponde ao acidente geográfico que mais sofre com a influência urbana da região. Este ambiente se localiza em torno da cidade de Belém, capital do estado do Pará, que apresenta mais de 30 cursos d'águas, alguns canalizados, outros não, que deságuam, a norte, nas baías do Marajó e do Sol, a oeste na baía do Guajará e, a sul, no rio Guamá (GREGÓRIO e MENDES, 2009). Além da introdução de esgotos domésticos não tratados, as influências antrópicas mais marcantes que se pode observar nesta área são resultantes da ação das indústrias de pesca, madeireiras, entrepostos pesqueiros, de produtos do petróleo, além de estaleiros, que contribuem com o despejo de produtos orgânicos.

A distribuição de compostos orgânicos no ambiente desperta grande interesse devido principalmente ao poder de bioacumulação, dispersão e perigo aos organismos. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), que são representativos poluentes orgânicos, tem grande importância ambiental em razão de sua elevada toxicidade para indivíduos, incluindo efeitos adversos à saúde humana, pois alguns compostos são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (IARC, 2009).

A partir disso, o presente trabalho visa investigar a distribuição e nível de contaminação de HPAs nos sedimentos da Baía do Guajará, indicando suas prováveis fontes e classificando-os conforme os principais critérios de qualidade dos sedimentos, tais como a resolução CONAMA 344/04 e valores específicos à somatoria de HPAs aceitos na comunidade científica.

Tendo em vista o caráter estuarino da baía do Guajará, postulou-se a hipótese de que, mesmo sobre elevada hidrodinâmica esta área estaria acumulando HPAs em decorrência do

elevado aporte de efluentes da região metropolitana de Belém, que são despejados quase que em sua totalidade sem tratamento (SILVA, 2010).

1.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

1.2.1 Características gerais

Constituintes do grupo de funções orgânicas, compostos exclusivamente por hidrogênio e carbono, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são formados naturalmente durante o processo geológico termal e durante a queima de vegetação. Contudo, as principais fontes de HPAs no meio ambiente são de origem antropogênica, particularmente relacionada à queima de combustíveis fósseis, processos de pirólise, derramamento de derivados de petróleo e incineração de lixo (FRONZA, 2006).

O destino dos HPAs na natureza é influenciado por uma série de fatores que determinam a taxa de degradação e a extensão do metabolismo, como: propriedades físico-químicas (p.ex.: peso molecular, solubilidade em água, volatilidade, presença de grupos funcionais e concentração); pH do meio; temperatura; concentração de oxigênio; salinidade, tipo de sedimento e nutrientes (DENG, 2013).

De acordo com Macdonald et al. (2005), os HPAs fazem parte de um grupo de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, estáveis no ambiente, resistindo a degradação fotolítica e biológica, tendo caráter bioacumulativo e de biomagnificação trófica (POZO et al, 2011). Eles são divididos em duas categorias: os compostos de pequena massa molecular (leves), formados com 2 a 4 quatro anéis aromáticos, e os compostos de massa molecular elevada (pesados), constituídos por quatro até seis anéis aromáticos. (PEREIRA NETTO et al., 2002).

A exposição animal, incluindo a humana, ocorre por diferentes vias. As mais importantes são a inalação de ar poluído e a ingestão de alimentos ou de água contaminada. Especificamente em humanos, outros importantes modos de exposição a HPAs são o hábito de fumar, a inalação passiva de fumo de cigarros e a exposição ocupacional em atividades e processos envolvendo a produção ou manuseio de matérias primas que contenham estes compostos (IARC, 2009).

Por conta disto, a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) sugere o monitoramento dos chamados 16 HPAs prioritários, como apresentados na Figura 1: naftaleno, acenaftileno, acenaftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo[a]antraceno, pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

Figura 1. Lista dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA, com as suas respectivas estruturas, nomenclaturas e toxidades.)

| Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito | Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito |
|------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------|-----------|----------------------------|
| Naftaleno | | tóxico | Acenaftileno | | mutagênico |
| Acenafteno | | mutagênico | Fluoreno | | mutagênico |
| Antraceno | | mutagênico | Fenantreno | | tóxico e mutagênico |
| Fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico | Pireno | | carcinogênico e mutagênico |
| Criseno | | carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (b) fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (a) pireno | | carcinogênico e mutagênico | Dibenzo (a,h) antraceno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (g,h,i) perileno | | carcinogênico | Indeno (1,2,3-cd) pireno | | carcinogênico |

Fonte: Fronza, 2006

1.2.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs

A distribuição e comportamento dos HPAs nos diferentes compartimentos ambientais são determinados pelas características físico-químicas dos compostos (Tabela 1). As características comuns aos HPAs são os elevados pontos de fusão e ebulição, diminuta pressão de vapor e quase insolúveis em água. Tais propriedades têm influencia predominante no caráter hidrofóbico desses compostos, sendo um dos fatores determinantes na acumulação em sedimentos (BAUMARD et al., 1998). Isto, por sua vez, é explicitado por Onuska (1989), na qual afirmou que as concentrações de HPAs nos sedimentos podem ser de 100 a 10.000 vezes superiores as da água.

A constante de partição com carbono (K_{oc}) consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos (FROEHNER e MARTINS, 2008).

Diferentes ecossistemas podem adsorver HPAs em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico. Os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de K_{oc} que indicam um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e

sedimentos. Já os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos têm valores de Koc relacionados a uma maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente (NETTO et al., 2000).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários.

| Composto | Fórmula Molecular | Massa Molar Aproximada (g mol ⁻¹) | Log Kow | Log Koc | Solubilidade em água (mmol.L ⁻¹) | Pressão de Vapor a 25°C (Pa) |
|------------------------|---------------------------------|---|---------|---------|--|------------------------------|
| HPAs Leves | | | | | | |
| Naftaleno | C ₁₀ H ₈ | 128,17 | 3,36 | 3,11 | 2,4. 10 ⁻¹ | 10,4 |
| Acenaftileno | C ₁₂ H ₈ | 152,19 | 3,98 | 1,40 | - | 8,9. 10 ⁻¹ |
| Acenafteno | C ₁₂ H ₁₀ | 154,20 | 4,07 | 3,60 | 2,9. 10 ⁻² | 2,9. 10 ⁻¹ |
| Fluoreno | C ₁₃ H ₁₀ | 166,21 | 4,18 | 3,80 | 1,2. 10 ⁻² | 8,0. 10 ⁻² |
| Fenantreno | C ₁₄ H ₁₀ | 178,23 | 4,45 | 4,15 | 7,2. 10 ⁻³ | 1,6. 10 ⁻² |
| Antraceno | C ₁₄ H ₁₀ | 178,23 | 4,45 | 4,15 | 3,7. 10 ⁻⁴ | 8,0. 10 ⁻⁴ |
| HPAs Pesados | | | | | | |
| Fluoranteno | C ₁₆ H ₁₀ | 202,25 | 4,90 | 4,58 | 1,3. 10 ⁻³ | 1,2. 10 ⁻³ |
| Pireno | C ₁₆ H ₁₀ | 202,25 | 4,88 | 4,58 | 7,2. 10 ⁻⁴ | 6,0. 10 ⁻⁴ |
| Benzo(a)antraceno | C ₁₈ H ₁₂ | 228,28 | 5,61 | 5,3 | - | 2,8. 10 ⁻⁵ |
| Criseno | C ₁₈ H ₁₂ | 228,28 | 5,61 | 5,3 | 5,7. 10 ⁻⁷ | 8,4. 10 ⁻⁵ |
| Benzo(b)fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 252,31 | 6,04 | 5,7 | - | 2,0. 10 ⁻⁶ |
| Benzo(k)fluoranteno | C ₂₀ H ₁₂ | 252,31 | 6,04 | 5,7 | - | 1,3. 10 ⁻⁷ |
| Benzo(a)pireno | C ₂₀ H ₁₂ | 252,31 | 6,04 | 6,74 | 8,4. 10 ⁻⁷ | 7,3. 10 ⁻⁷ |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | C ₂₂ H ₁₂ | 276,32 | 6,58 | 6,2 | - | 1,3. 10 ⁻⁸ |
| Dibenzo(a,h)antraceno | C ₂₂ H ₁₂ | 276,32 | 6,50 | 6,52 | 3,7. 10 ⁻¹⁰ | 1,3. 10 ⁻⁸ |
| Benzo(g,h,i)perileno | C ₂₂ H ₁₂ | 276,32 | 6,84 | 6,2 | 6,0. 10 ⁻⁸ | 1,4. 10 ⁻⁸ |

Adaptado de Cavalcante (2008)

Já coeficiente de partição octanol/água (Kow) é uma medida da hidrofobicidade de um composto, que simula a partição deste entre a fase aquosa e a fase orgânica. Esse parâmetro caracteriza a tendência de uma molécula em se acumular nos tecidos biológicos e/ou distribuir-se entre as soluções aquosas (BARCELÓ E HENNION, 1997). Os valores são usualmente tabelados como log Kow (Tabela 1). Se o log Kow = 0, então Kow = 1 e, portanto, o composto tem a mesma afinidade por ambas as fases. Se log Kow < 0, então Kow < 1 e a tendência do composto é a de se dissolver, principalmente, na fase aquosa. Por outro lado, se Log Kow > 0, então Kow > 1 e a afinidade é maior pela fase orgânica. Desta forma, quanto maior o Kow, mais hidrofóbicos serão os HPAs.

De acordo com Froehner e Martins (2008), HPAs parcialmente dissolvidos em água tendem a se adsorverem nos sólidos suspensos e em sedimento na coluna d'água por conta do alto valor do Koc, todavia a biodegradação é o meio mais comum de remoção dos HPAs no meio ambiente.

1.2.3 Caracterização de fontes de emissão de HPAs

Os HPAs encontrados no meio ambiente podem ter origem pirogênica, petrogênica ou diagênica. A origem pirogênica ocorre através da combustão incompleta de matéria orgânica. Acredita-se que esses HPAs são formados pela quebra da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979). A pirólise pode originar variedades de HPAs dependendo da temperatura de combustão: em baixas temperaturas, como queima da madeira ou a combustão do carvão, os HPAs de baixo peso molecular são mais abundantes (ZHANG, 2004); já em altas temperaturas, como em emissões por veículos, compostos de alto peso molecular são mais dominantes (SOCLO *et al.*, 2000). Na origem diagênica, os HPAs ocorrem naturalmente ou são sintetizados por organismos, como bactérias, fungos e algas, como é o caso do perileno (CHRISTENSEN *et al.*, 2010).

Razões diagnósticas entre HPAs isômeros podem auxiliar na identificação de possíveis origens desses compostos e também podem ser empregadas para interpretar a distribuição de HPAs e diagnosticar as fontes predominantes (SOUZA, 2010). Segundo Yunker *et al.* (2002), essas razões são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e assim distingue-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível a diferenciação das fontes. Na maioria dos casos, a caracterização está voltada para a identificação de HPAs com origem petrogênicas ou de combustão por serem associadas às atividades antrópicas (YUNKER *et al.*, 2002).

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

Recentemente a utilização de razões de HPAs isômeros tem sido amplamente utilizada em estudos de contaminação em sedimentos estuarinos e marinhos. Bons exemplos são as pesquisas realizadas por Lima (2009); Men *et al.* (2009); Ibbotson e Ibadon (2010); Pietzsch *et al.* (2010); Yunker *et al.* 2011; Pozo *et al.* (2011); Martins *et al.* (2011); Filho *et al.* (2012); Li *et al.* (2012) e; Deng *et al.* (2013). As técnicas mais utilizadas incluem os padrões de distribuição relativa dos compostos e a determinação de razões diagnósticas de compostos específicos.

Na Tabela 2 estão representados os isômeros mais utilizados para a determinação das diversas fontes de HPA, bem como o índice e indicações das principais origens.

Tabela 2. Principais razões diagnósticas aplicadas aos estudos de HPAs

| Razões | Valores | Origem | Referências |
|-------------------|-------------|------------------------------------|---|
| LMW/HMW | >1 | Petrogênica | SOCLO <i>et al.</i> (2000); |
| | <1 | Pirogênica | ROCHER <i>et al.</i> (2004); WANG <i>et al.</i> (2006) |
| An/(Fen+An) | >0,1 | Pirogênica | YANG <i>et al.</i> (2013); |
| | <0,1 | Petrogênica | MAGI <i>et al.</i> (2002); YUNKER <i>et al.</i> (2002) |
| Fl/(Fl+Pir) | >0,50 | Pirogênica | YUNKER <i>et al.</i> (2002); |
| | <0,40 | Petrogênica | ZHANG <i>et al.</i> (2004); |
| | 0,40 – 0,50 | Não há distinção de fonte | LI <i>et al.</i> (2006) |
| BaA/(BaA+Cri) | > 0,35 | Combustão de petróleo e biomassa | YUNKER <i>et al.</i> (2002); |
| | < 0,20 | Petrogênica | ZHANG <i>et al.</i> (2004); |
| | 0,20 – 0,35 | Não há distinção de fonte | LI <i>et al.</i> (2006) |
| Incd/(Incd+BghiP) | > 0,50 | Combustão de Biomassa | YUNKER <i>et al.</i> (2002) |
| | < 0,20 | Petrogênica | |
| | 0,20 – 0,50 | Combustão de combustíveis líquidos | |

LMW/HMW = Razão entre as concentrações de HPAs Leves e Pesados; An = Antraceno; Fen = Fenantreno; Fl = Fluoranteno; Pir = Pireno; BaA = Benzo(a)Antraceno; Cri = Criseno; Incd = Indeno(c,d); BghiP = Benzo(g,h,i)Perileno

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as possíveis fontes, distribuição e nível de contaminação de HPAs nos sedimentos da Baía do Guajará.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração e distribuição de HPAs prioritários.
- Classificar o ambiente conforme os principais critérios de qualidades dos sedimentos.
- Indicar as prováveis fontes de HPAs para os sedimentos da Baía do Guajará através das razões diagnósticas.

3 JUSTIFICATIVA

O crescimento populacional requer novos espaços, seja para moradia ou outras atividades o que vem provocando a ocupação de regiões ambientalmente sensíveis. Atividades não planejadas geram impactos negativos ao meio ambiente, que se torna hostil à vida humana.

Os estuários são de interesse não somente por seu valor ecológico, mas também por sua relevância para o bem estar humano, uma vez que o crescimento da atividade econômica e populacional ocorre geralmente em torno deles. Segundo Miranda *et al.* (2002) o crescimento é ocasionado por diversos motivos: I) a facilidade para instalação portuárias, comerciais e navais; II) constituem uma via de acesso importante para o interior do continente; III) proximidade para com atividades econômicas e de lazer; IV) como ecossistema, os estuários apresentam muitas funções vitais para as comunidades biológicas além de fornecer espécies importantes comercialmente. Correlacionados, os fatores supracitados acabam determinando a importância dos estuários para o relativo desenvolvimento sustentável.

Na cidade de Belém do Pará é preocupante a situação das bacias hidrográficas, pois tais cursos d'água são transformados em canais retificados que recebem tanto a água pluvial, quanto esgotos lançados sem tratamento (Figura 2).

Figura 2. Canal retificado da Avenida Doca de Souza Franco, região central de Belém, com a ilustração da interação entre a drenagem de esgoto urbano e a água estuarina.



Fonte: autor

Dentro desse contexto, a caracterização de fontes e a avaliação dos teores de HPAs são de suma importância para identificar responsáveis por possíveis acidentes, assim como alertar a população da região metropolitana de Belém a cerca da qualidade do ambiente que a circunda.

4 CONTAMINAÇÃO DE ESTUÁRIOS POR HPAs

Vários processos de distribuição e transformação (evaporação, dissolução, sedimentação, foto-oxidação e biodegradação), que variam de intensidade e importância dependendo do ambiente estudado, estão relacionados com destino dos HPAs, auxiliando nos estudos de avaliação de degradação e intemperismo no ambiente (STOUT & WANG, 2007).

De acordo com Garcia (2004), os estuários e as regiões costeiras são considerados como os maiores acumuladores de HPAs. Em diversos locais são reportadas concentrações elevadas decorrentes de intenso uso de suas águas por variadas atividades humanas e pelo aporte de material em suspensão através da descarga fluvial.

As concentrações de HPAs em sedimentos estuarinos podem variar muito dependendo principalmente do aporte desses compostos para o ambiente aquático, bem como em função da área de estudo. Como uma referência geral, estão reunidos na tabela 3 alguns valores de HPAs reportados na literatura para ambientes marinhos e estuarinos em diversos locais do mundo.

No Brasil, altas concentrações de HPAs foram encontradas em estuários e baías próximos a portos e cidades de porte médio e grande, nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Baía e Rio Grande do Sul (Tabela 3), alcançando valores comparáveis a outros locais do mundo que são considerados impactados por HPAs.

Tabela 3. Valores de HPAs reportados para ambientes marinhos e estuarinos em diferentes regiões.

| Local | Número de HPAs Analisados | \sum HPAs (ng g ⁻¹) | Referências |
|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Baía de Liaodong, China | 16 | 276,2 – 1606,89 | Men et al. (2009) |
| Golfo de Gela, Italia | 16 | 2,4 - 434 | Orecchio et al. (2010) |
| Estuário Lenga, Chile | 16 | 290 - 6118 | Pozo et al. (2011) |
| Estuário Yangtzé, China | 16 | 90,1 – 502, 12 | Li et al. (2012) |
| Mar Adriático | 16 | 24,1 – 501,1 | Magi et al (2002) |
| Estuário de Nova York, Estados Unidos | 27 | 6,0 – 72,2 | Gigliotti (2002) |
| Poto de Kaohsiung, Taiwan | 16 | 14,3 - 1025 | Dong et al. (2013) |
| Cyprus (Mediterrâneo Leste) | 16 | 4,9 - 76 | Darimaz et al. (2013) |
| Bacia do Rio Jaguaribe, Ceará | 16 | 0,69 – 3752,02 | Andrade (2012) |
| Baía de Guanabara, Rio de Janeiro | 16 | 10 – 4622 | Farias, (2008) |
| Rios Ceará e Cocó, Ceará | 16 | 96,4 – 2234,76 | Cavalcante (2007) |
| Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul | 16 | 7,3 – 92,8 | Filho et al. (2012) |
| Estuário de Santos | 16 | < 60 - 7550 | Martins et al. (2011) |
| Baía de Todos os Santos, Bahia | 24 | 48,6 – 7221,3 | Sant’anna (2010) |
| Baía de Guaratuaba, Paraná | 16 | 1,5 - 3270 | Pietzsch (2010) |
| Orla de Belém, Pará | 16 | 5,4 – 224,6 | Lima (2009) |

Já em relação aos estudos sobre a geoquímica orgânica de hidrocarbonetos na região da Baía do Guajará, estes são muito poucos. Ressalta-se a importância do trabalho desenvolvido por Lima (2009), que verificou as fontes e a distribuição dos HPAs em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares nas regiões de Belém, Barcarena (PA) e Santana (AP). As quais foram relacionadas, principalmente, a derrame de petróleo. Evangelista (2013) também investigou a presença de HPAs em testemunhos sedimentares da desembocadura do rio Tucunduba, um dos principais exportadores de efluentes urbanos para a baía do Guajará.

5 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS GERAIS

5.1 MORFOLOGIA

A baía do Guajará (Figura 3) faz parte do estuário Amazônico e tem continuidade na baía do Marajó. Formada na confluência dos rios Acará e Guamá com largura de 3 a 4 km e circunscrita pelo estuário Guajará, está localizada a aproximadamente 100 km do Oceano Atlântico, a sudeste da Ilha de Marajó e a noroeste da cidade de Belém, capital do Pará.

Cerca de 30 ilhas compõem a margem esquerda da baía do Guajará, enquanto que à margem direita, apresenta-se a região metropolitana de Belém com suas inúmeras micro-bacias de drenagem, algumas constituídas, outras não, por canais retificados, que aportam efluentes urbanos e se relacionam com a topografia, modelando diferentes níveis de relevo (GREGÓRIO e MENDES, 2009).

5.2 GEOLOGIA

A geologia da região é marcada por um arcabouço estratigráfico constituído por duas formações, a Pirabas e a Barreiras. De acordo com os conceitos estratigráficos de Rosseti (2001) este arcabouço é caracterizada pelas sequências “A” e “B”, referente à época miocênica e os sedimentos Pós-Barreiras, representando a sequência “C”, da transição entre os períodos Neógeno - Quaternário. A sequência “A” corresponde à formação Pirabas, predominantemente carbonática, e a parte inferior da formação Barreiras, de depósitos arenosos e argilosos. A sequência “B”, exclusivamente siliciclástica, corresponde à parte superior da formação Barreiras. Os sedimentos siliciclásticos desta formação são interpretados principalmente como produtos de amplas planícies entrecortados por canais de maré. Já a sequência “C” é argilo-arenosa e exhibe estrutura maciça (Saraiva, 2007).

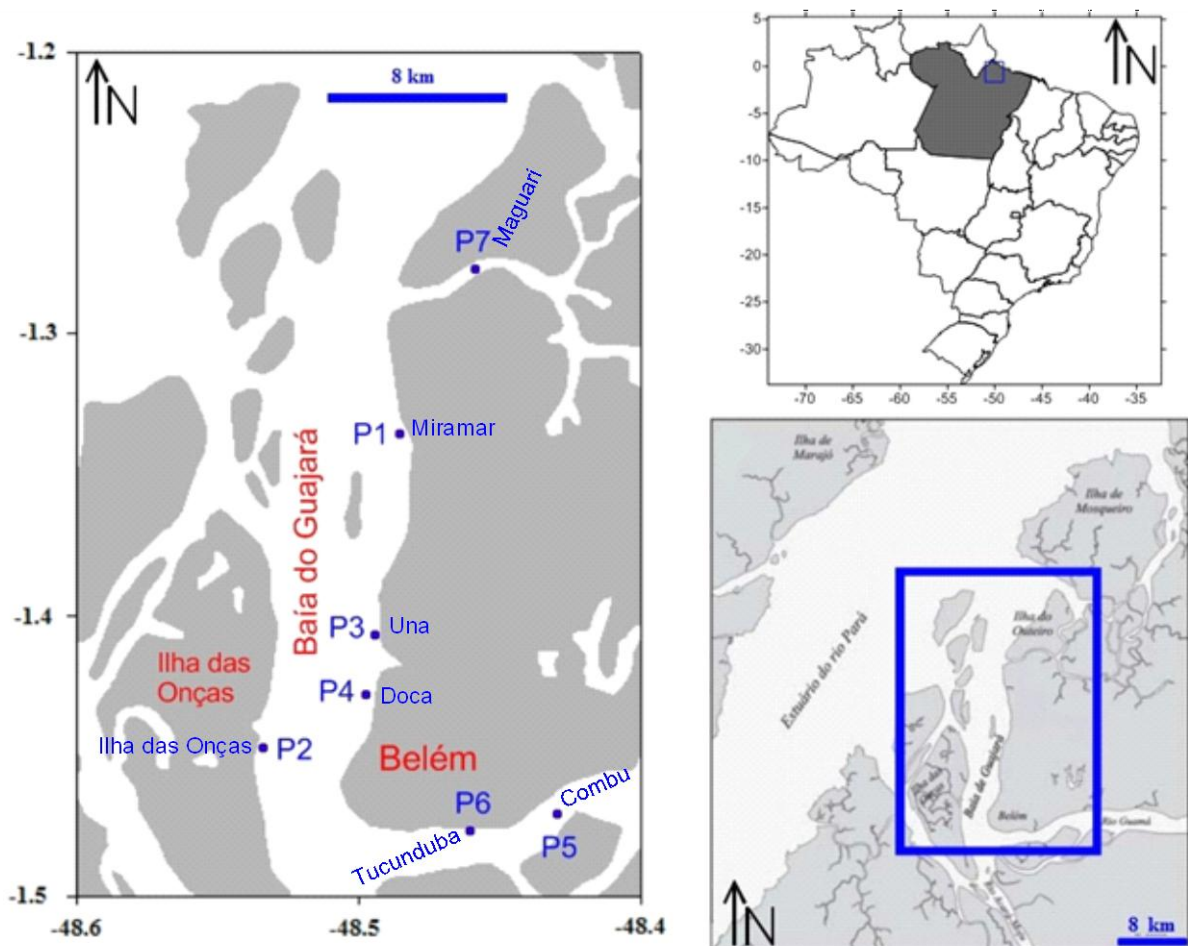
5.3 VEGETAÇÃO

A vegetação da Baía do Guajará é distinguida basicamente em florestas secundárias, florestas densas e vegetação de várzea. Esta última é predominante, com uma abrangência de cerca de 60 % do Estuário Guajará, já que é característica das planícies de maré supracitadas. Já na margem correspondente ao município de Belém, o que se observa é uma modificação em alto grau da vegetação natural por uma intensa e desordenada ocupação urbana (Silva, 2006).

5.4 CLIMA

A região metropolitana, assim como a baía do Guajará, é caracterizada por um clima típico equatorial, que de acordo com a classificação de Köppen, insere-se na zona climática Af, referente ao clima de floresta tropical úmido, e é qualificado por uma variação sazonal de precipitação, com uma estação chuvosa, de dezembro a maio, e outra seca, de Junho a Novembro (Moraes *et al.*, 2005).

Figura 3. Área de estudo, com as indicações espaciais dos pontos de amostragem.



6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 ATIVIDADES DE CAMPO

6.1.1 Amostragem

As amostras de sedimento superficial foram coletadas, com o uso de draga, do tipo Van Veen (Figura 4A), em sete pontos da Baía do Guajará (Tabela 4), englobando desembocaduras de microbacias de drenagem da região metropolitana de Belém, bem como área de controle, com menor grau de urbanização. Os sedimentos foram coletados visando a determinação da concentração de HPAs, quantificação dos conteúdos de carbono orgânico e análise granulométrica. As amostragens foram concretizadas entre os dias 2, 5 e 8 de Agosto do ano de 2013, referente ao período seco da região.

Tabela 4. Coordenadas e características referências dos pontos de amostragem.

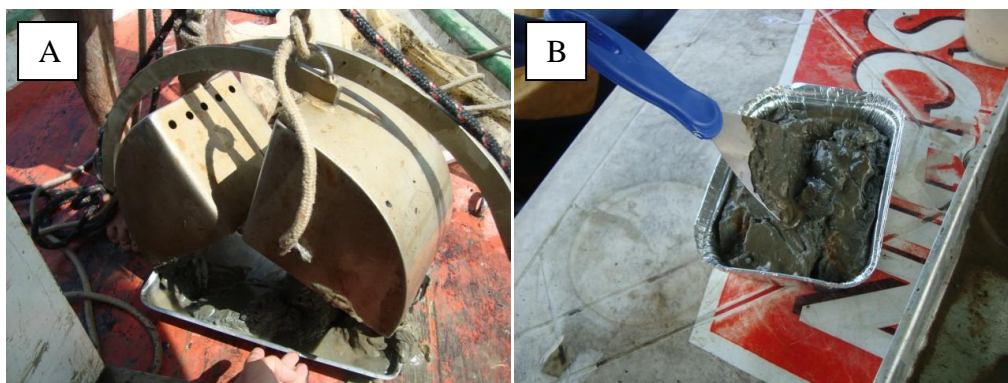
| Estação | Data da Coleta | Local (Ponto de referência) | Características do ponto de referência | Coordenadas | |
|---------|----------------|-----------------------------|--|-------------|-------------|
| | | | | Latitude | Longitude |
| 1 | 02/08 | Miramar | Próximo às fontes de lançamentos de efluentes industriais (derivados de petróleo) | -1.335173° | -48.484338° |
| 2 | 02/08 | Ilha das Onças | Ilha localizada distante do aporte de efluentes urbanos da região metropolitana de Belém | -1.454258° | -48.534219° |
| 3 | 02/08 | Una | Próximos às fontes de lançamento de efluente doméstico-cloacais | -1.419554° | -48.494507° |
| 4 | 02/08 | Doca | Desembocadura do canal retificado da Avenida Visconde de Souza Franco | -1.440114° | -48.495127° |
| 5 | 05/08 | Combú | Ilha localizada distante do aporte dos efluentes urbanos | -1.475556° | -48.429444° |
| 6 | 05/08 | Tucunduba | Desembocadura do rio Tucunduba | -1.476787° | -48.453690° |
| 7 | 08/08 | Maguarí | Próximo às fontes de efluentes industriais e domésticos | -1.277191° | -48.454198° |

Os parâmetros pH, sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica e temperatura foram observados in situ com auxílio de um analisador multiparâmetros (HANNA – Hi 991301).

6.1.2 Armazenamento

As amostras foram armazenadas em recipientes de alumínio (Figura 4B), previamente descontaminados com solvente (dicloro-metano/acetona 1:1 v/v), e mantidas resfriadas, para posterior congelamento a uma temperatura aproximada de -20°C em laboratório.

Figura 4. A. Draga do tipo Van Veen; B. Recipiente de armazenagem do sedimento.



6.2 ATIVIDADES LABORATORIAIS

O preparo e análise das amostras foram desenvolvidas no Laboratório de Oceanografia Química (LOQ) e no Laboratório de Cromatografia, ambos da Universidade Federal do Pará (UFPA).

6.2.1 Limpeza do material

A vidraria utilizada para as análises foi deixada em banho com solução de detergente de EXTRAN (2%) por 24 horas, enxaguadas com água deionizada e seca em estufa. Antes do uso, cada peça foi lavada com acetonitrila, grau HPLC, para término do procedimento de descontaminação.

6.2.2 Granulometria

Os sedimentos amostrados (5 g) foram lavados com água deionizada e solução de pirofosfato ($10\text{ mL}^{-1} - 0,9\text{ g L}^{-1}$) para retirada de sais e evitar a floculação, e depois levados à estufa. Após a secagem e pulverização, 3 gramas de sedimento foram colocados em banho da mistura de peróxido de hidrogênio P.A. (16 ml) e água deionizada (64 ml) para a remoção da matéria orgânica. Os sedimentos foram centrifugados após 48 horas para retirada do sobrenadante. Em seguida, foram levados a estufa, secados e pulverizados novamente. Depois, adicionou-se solução de pirofosfato ($6\text{ mL}^{-1} - 44,6\text{ g L}^{-1}$) a 1 grama dos sedimentos. Após 24 horas, o material foi resuspenso através de agitador mecânico e levados à análise.

O tamanho dos grãos foi obtido por meio de um analisador de partículas a laser (Laser Diffraction, SALD 2101-Shimadzu). As classificações seguiram o diagrama triangular de

Sheppard (1970) baseado nos percentuais de areia (2-0,0625 mm), silte (31-3,9 μm) e argila (2-0,24 μm). Os gráficos foram obtidos com a utilização do software SYSGRAN 3.0 (Camargo, 1999).

6.2.3 Análise do conteúdo de carbono orgânico

A determinação do carbono orgânico foi realizada por volumetria de oxi-redução, fundamentada por Walkley-Black (1934), e modificada por Gaudette (1977). O método baseia-se na ação oxidante do dicromato de potássio, em meio ácido, sobre a matéria orgânica via titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

Pesou-se uma alíquota da amostra (1 g) e adicionou-se 10 ml de dicromato de potássio (1N) e 20 ml de ácido sulfúrico (P.A.). Após 30 minutos, adicionou-se 200 ml de água deionizada, 10 ml de ácido orto-fosfórico, 5 gotas de difenilamina e titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,5N.

O teor de carbono orgânico: (%C) foi determinado pela seguinte equação:

$$\%C = \frac{(10 - V2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p}$$

V2: volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação;

p: peso da amostra;

f: fator_{sulfato ferroso};

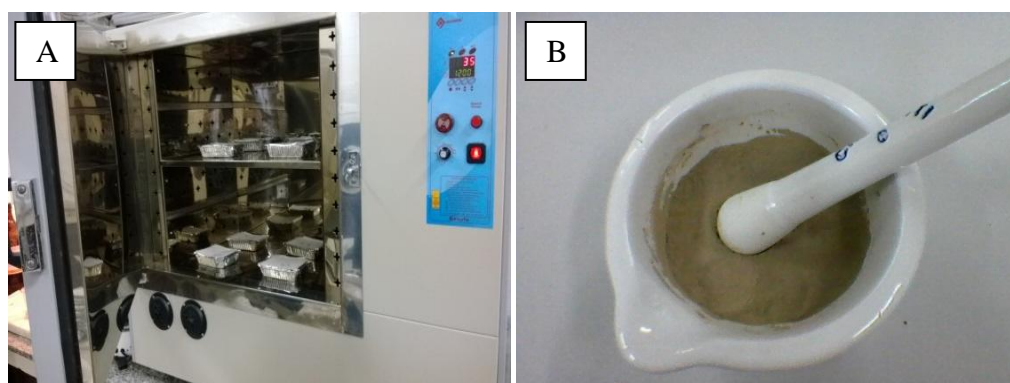
6.2.4 Determinação de HPAs

O método analítico de HPAs empregado neste trabalho baseou-se em procedimentos otimizados por Evangelista (2013). A seguir tem-se uma descrição das etapas.

6.2.4.1 Secagem e pulverização

As amostras foram secas em estufa (Figura 4A), a 35 °C, durante o intervalo de tempo de 50 horas, em seguida foram pulverizadas com o auxílio de almofariz e pistilo (Figura 4B).

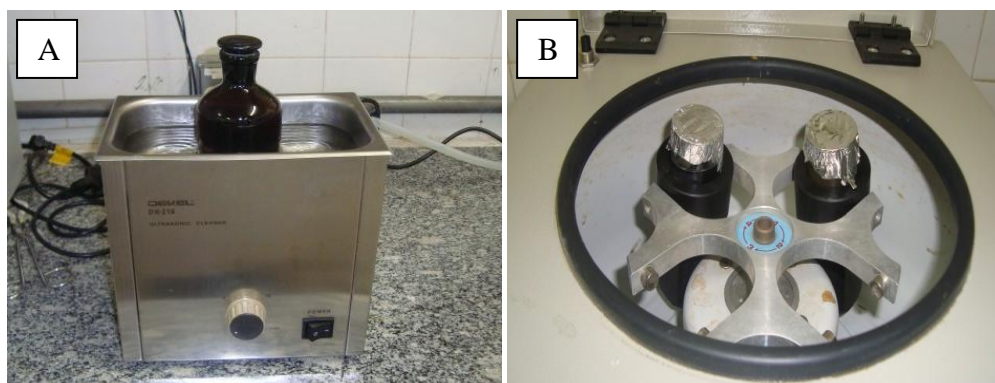
Figura 5. A. Secagem das amostras; **B.** Sedimento Pulverizado



6.2.4.2 Extração, Centrifugação e Concentração.

Os HPAs foram extraídos da matriz (30 gramas de sedimento) via ultrasom, DEKEL DK-218, de frequência 40 KHz (Figura 6A), através de 4 extrações consecutivas de 10 minutos cada com 40 mL da mistura de acetona e diclorometano (1:1 v/v). Em seguida o extrato foi centrifugado (Centrífuga Quimis – Q222T) a 4500 rpm durante 30 minutos (Figura 6B) e filtrado em sílica gel.

Figura 6. A. Extração via ultrasom; **B.** Centrifugação do extrato.



Quanto à concentração do extrato (Figura 7), esta se procedeu via Evaporador Rotativo (Fisatom 801), até atingir um volume aproximado de 1 mL. O extrato assim concentrado foi filtrado em membrana de nylon 0,2 μm antes de ser injetado no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC).

Figura 7. Concentração do extrato.

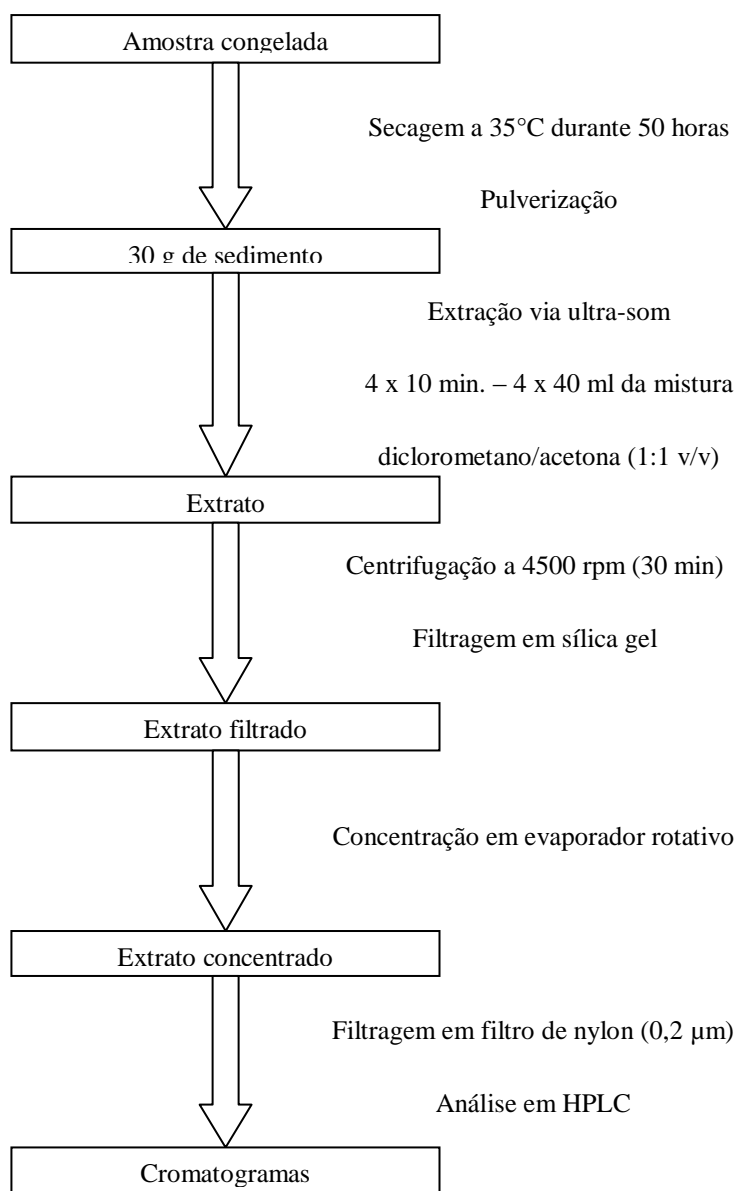


6.2.4.3 Análise

A análise foi realizada a partir de um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, modelo ULTIMATE 3000 da marca DIONEX, com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD). Os principais parâmetros cromatográficos são descritos na Tabela 7.

Tabela 5. Parâmetros cromatográficos aplicados para a análise dos HPAs.

| | |
|-----------------------------|--|
| Coluna | Coluna ASCENTIS C18, 5mm, 25cmx 4,6mm, da marca SUPELCO |
| Detector | UV/Visível |
| Eluentes | Água Milli Q e Acetonitrila (ACN) |
| Tempo de Análise | 35 minutos |
| Gradiente de eluição | 0 min: 50% ACN; 0 a 5 min: 75% ACN; 5 a 20 min: 75% ACN; 20 a 35 min: 100% ACN |
| Temperatura do Forno | 25°C |
| Fluxo | 1,8 mL min ⁻¹ |
| Comprimento de onda | 210 a 600 nm |

Figura 8. Fluxograma do método analítico de HPAs (EVANGELISTA, 2013).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 MÉTODO ANALÍTICO DE HPAs

Em função do tipo de coluna cromatográfica utilizada no presente trabalho, não foi possível a quantificação significativa do benzo(g,h,i)perileno, sendo assim, o único HPA dentre os 16 prioritários, a não ser considerado entre os resultados.

7.1.1 Branco do Método

Por se tratar de análise de traços, isto é, de baixas concentrações, a realização do branco do método é imprescindível para observar se há introdução de elementos não inerentes às amostras, através dos equipamentos, vidrarias e reagentes utilizados. Tal branco de análise foi empregado antes da metodologia ser aplicada nas amostras de sedimento.

O branco do método consistiu na utilização de 30 g de sulfato de sódio anidro calcinado como substrato, que foram submetidos à metodologia, tal qual uma amostra sedimentar, e levados à análise em Cromatógrafo Líquido e Alta Eficiência (HPLC). Os resultados desta análise encontram-se na Tabela 6. Os valores de concentrações obtidos para HPAs no branco do método foram subtraídos em todas as análises.

Tabela 6. Resultado do "Branco do Método" (ng g^{-1})

| HPAs | Branco |
|-----------------------|--------|
| Naftaleno | 0,33 |
| Acenaftileno | n.d. |
| Fluoreno | n.d. |
| Acenafteno | n.d. |
| Fenantreno | n.d. |
| Antraceno | n.d. |
| Fluoranteno | n.d. |
| Pireno | n.d. |
| Criseno | n.d. |
| Benzo(a)antraceno | n.d. |
| Benzo(b)fluoranteno | n.d. |
| Benzo(k)fluoranteno | n.d. |
| Benzo(a)pireno | n.d. |
| Dibenzo(a,h)antraceno | n.d. |
| Indeno(1,2,3)perileno | n.d. |

n.d = não detectado

7.1.2 Linearidade do Método

A linearidade do método foi avaliada através das curvas de calibração de cada analito e de seus respectivos valores de R^2 . As concentrações utilizadas das soluções padrões de

HPAs para a confecção das curvas foram: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A Tabela 7 apresenta as equações das curvas para cada um dos 15 HPAs avaliados no presente trabalho, além de seus valores de R^2 .

A partir desta análise foi possível afirmar que, para todos os compostos analisados, quanto mais próximo de 1 (um) o valor de R^2 , maior é a precisão do conjunto de pontos experimentais e menor é a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

Tabela 7. Coeficientes de regressão linear e equações das retas para os compostos analisados.

| HPAs | equação da reta | R^2 |
|-----------------------|------------------------|----------------|
| Naftaleno | $y = 1,0131x - 0,0028$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Acenaftileno | $y = 1,0121x + 0,0037$ | $R^2 = 0,9997$ |
| Fluoreno | $y = 1,0854x + 0,0006$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Acenafteno | $y = 1,1153x - 0,0016$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Fenantreno | $y = 0,9694x - 1E-04$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Antraceno | $y = 0,9607x + 0,001$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Fluoranteno | $y = 0,9996x - 0,0008$ | $R^2 = 0,9996$ |
| Pireno | $y = 1,0036x + 0,0055$ | $R^2 = 0,9977$ |
| Criseno | $y = 0,9967x + 1E-04$ | $R^2 = 0,9998$ |
| Benzo(a)antraceno | $y = 1,0538x - 0,0194$ | $R^2 = 0,9993$ |
| Benzo(b)fluoranteno | $y = 0,9808x - 0,0102$ | $R^2 = 0,9995$ |
| Benzo(k)fluoranteno | $y = 0,9794x - 0,0173$ | $R^2 = 0,9999$ |
| Benzo(a)pireno | $y = 0,9997x - 0,01$ | $R^2 = 0,9993$ |
| Dibenzo(a,h)antraceno | $y = 0,9863x - 0,0241$ | $R^2 = 0,9993$ |
| Indeno(1,2,3)perileno | $y = 0,9792x - 0,0012$ | $R^2 = 0,9999$ |

7.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A relação entre as concentrações de compostos orgânicos com a granulometria e o COT é importante para estudos de monitoramento da qualidade ambiental. Demonstrando-se de extrema relevância para o entendimento de gradientes de poluição por HPAs, estes possuem conjunção para com as propriedades físico-químicas K_{ow} e K_{oc} dos mesmos.

Tais propriedades tem correspondência entre a espessura dos grãos e a capacidade de sorção (absorção ou adsorção) de contaminantes e de matéria orgânica. A interação de compostos orgânicos dissolvidos em função da afinidade elétrica é maior com o material fino, do que com o material mais grosso. Dessa forma, os sedimentos finos tendem a acumular mais poluentes do que sedimentos mais grosseiros, como a areia (LI, 2012).

Os dados granulométricos das amostras, que foram obtidos a partir da distribuição de Folk e Ward (1970), assim como o teor de carbono orgânico total das mesmas, estão demonstrados na tabela 8.

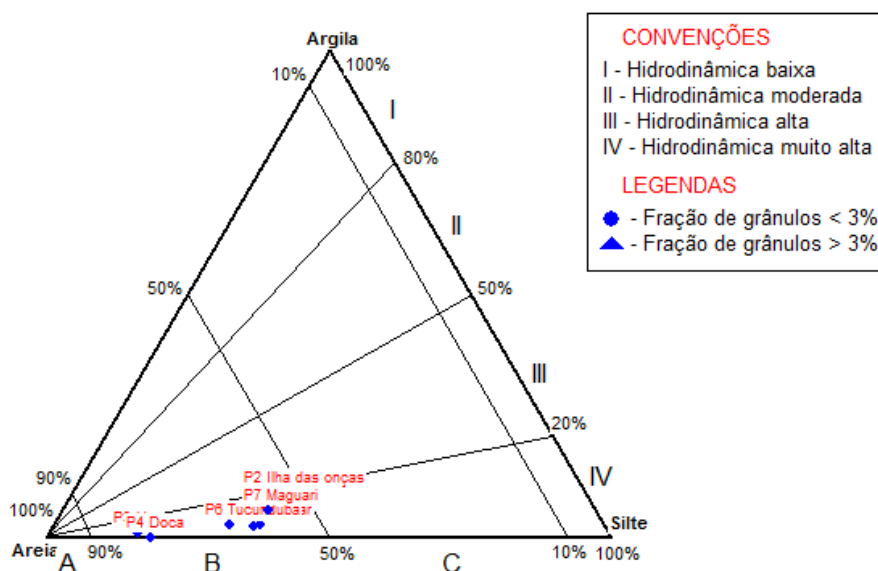
Tabela 8. Granulometria e COT das amostras

| Estação | Classificação | % Areia | % Silte | % Argila | % Fino | % COT |
|---------------------|------------------|---------|---------|----------|--------|-------|
| P1- Miramar | Areia muito fina | 60,79 | 36,42 | 2,78 | 39,2 | 3,88 |
| P2 - Ilha das onças | Silte grosso | 56,12 | 34,52 | 9,36 | 43,88 | 3,69 |
| P3 - Una | Areia muito fina | 81,15 | 17,44 | 1,41 | 18,85 | 2,80 |
| P4 - Doca | Areia fina | 83,1 | 15,45 | 1,34 | 16,79 | 3,45 |
| P5 - Combu | Areia muito fina | 62,05 | 35,35 | 2,59 | 37,94 | 3,54 |
| P6 - Tucunduba | Areia muito fina | 66,36 | 30,93 | 2,71 | 33,64 | 3,57 |
| P7 - Maguari | Areia muito fina | 57,86 | 36,35 | 5,78 | 42,13 | 3,84 |

% Fino = % de Silte somada à % de Argila

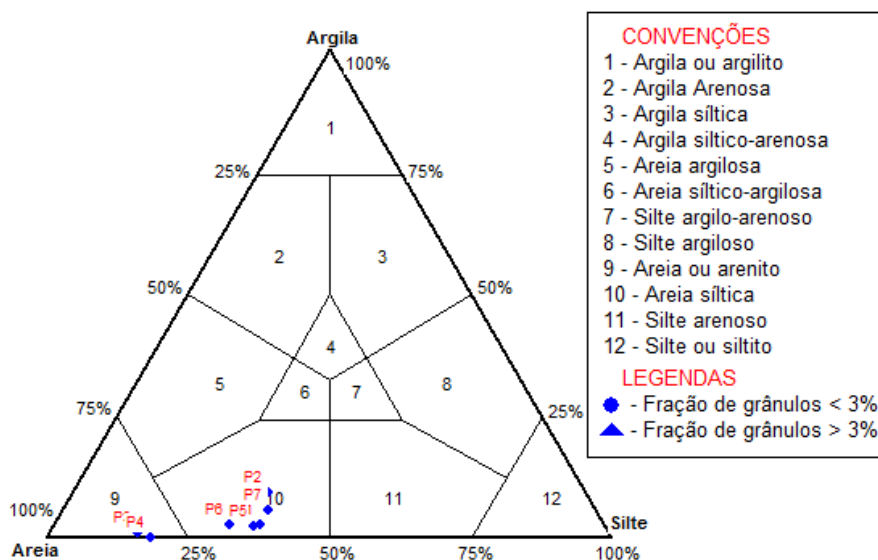
A granulometria sofreu moderada variação entre os pontos de amostragem. Os teores de areia, por exemplo, variaram entre 56,12% (Ilha das Onças) a 83,1% (Doca), com média de 66,8 %. Já os valores de partículas finas (teor de silte somado ao teor de argila) tiveram seu máximo na Ilha das Onças (43,88%) e mínimo na Doca (16,79%), com média de 33,2%. Tal arranjo sedimentar pode ser interpretado a partir do elevado regime hidrodinâmico da baía do Guajará, o que é descrito de forma mais abrangente por Gregório e Mendes (2009). Isso, por sua vez, pôde ser comprovado pelos baixos teores de argila (<20%) encontrados nas amostras. Sua representação foi melhor demonstrada pelo diagrama de Perjup (Figura 9).

Figura 9. Diagrama de Perjup com a representação das amostras de fundo da baía do Guajará.



Esse gradiente de granulometria permitiu a obtenção das classes granulométricas “areia síltica”, que fora predominante, e “areia”. Estas foram determinadas a partir do diagrama triangular de Shepard, demonstrado na figura 10.

Figura 10. Diagrama de Shepard para as amostras da baía do Guajará



Os teores de carbono orgânico estão estritamente relacionados à espessura dos grãos amostrados. O mínimo de COT (2,80%) foi observado na desembocadura do canal da Doca, que também possui a maior porcentagem de sedimento arenoso. Da mesma forma, o máximo (3,88%), que condiz ao Porto de Miramar, relaciona-se ao elevado teor de sedimento fino dessa amostra. Fato este comprovado pelas correlações positivas e significativas entre os fatores (Tabela 12).

7.3 HPAs PRESENTES NOS SEDIMENTOS

O principal HPA relacionado às fontes naturais é o perileno. Segundo Venkatesan (1988), o perileno predomina sobre outros HPAs em diversos locais que recebem detritos orgânicos terrestres e aquáticos. Sua principal origem é diagenética, como derivado de outros compostos sintetizados por organismos terrestres e aquáticos.

No entanto, apesar das atividades humanas também poderem aportar perileno para o ambiente, o presente estudo não o incluiu. Devido a limitações na separação cromatográfica, foram levados em consideração apenas 15 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo[a]antraceno, pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno,

dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3]perileno), listados como pertencentes ao grupo de poluentes prioritários pela IARC.

A Tabela 9 apresenta as concentrações em ng g^{-1} de HPAs leves (petrogênicos) e pesados (pirolíticos), bem como as somatórias dos mesmos ($\sum\text{HPAs}_{\text{Leves}}$ e $\sum\text{HPAs}_{\text{Pesados}}$) e a somatória total ($\sum\text{HPAs Total}$).

Tabela 9. Concentração em ng g^{-1} de HPAs leves e pesados nas amostras coletadas, com suas respectivas somatórias

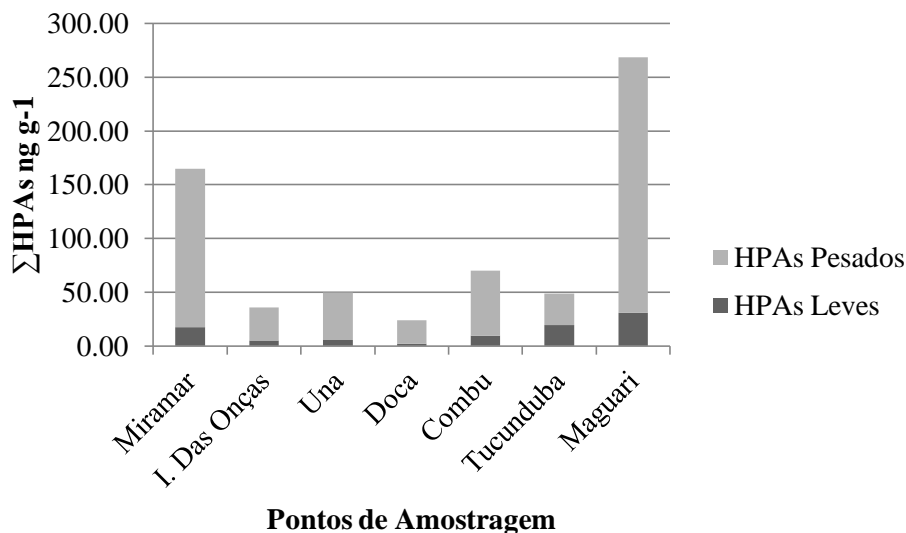
| HPAs Leves | P1 Miramar | P2 Ilha das Onças | P3 Una | P4 Doca | P5 Combu | P6 Tucun. | P7 Maguari |
|---|---------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Naftaleno | 2,70 | 1,33 | 1,13 | n.d. | 1,17 | 0,73 | 1,47 |
| Acenaftileno | 13,20 | 0,17 | 2,73 | n.d. | 2,97 | 17,43 | 24,40 |
| Fluoreno | n.d. | 0,40 | n.d. | 2,47 | 0,83 | 0,17 | n.d. |
| Acenafteno | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,57 | n.d. | 2,23 |
| Fenantreno | 0,63 | 3,27 | 1,77 | n.d. | 4,27 | 1,13 | 2,70 |
| Antraceno | 1,03 | n.d. | 0,20 | n.d. | n.d. | n.d. | 0,13 |
| HPAs Pesados | | | | | | | |
| Fluoranteno | 25,40 | 1,77 | 5,63 | 3,00 | 3,17 | 3,90 | 33,70 |
| Pireno | 36,13 | 12,40 | 20,53 | 7,37 | 24,10 | 5,23 | 166,27 |
| Criseno | 2,67 | n.d. | 5,40 | 1,80 | 0,93 | 1,90 | n.d. |
| Benzo(a)antraceno | 4,17 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| Benzo(b)fluoranteno | 38,17 | 14,47 | 8,37 | 5,63 | 25,27 | 15,33 | 23,73 |
| Benzo(k)fluoranteno | 1,97 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 4,37 |
| Benzo(a)pireno | 10,47 | n.d. | 1,00 | 0,50 | 2,03 | 1,83 | n.d. |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 14,63 | n.d. | 0,73 | n.d. | 3,50 | n.d. | n.d. |
| Indeno(1,2,3)perileno | 13,73 | 2,20 | 2,03 | 3,40 | 1,27 | 1,13 | 9,70 |
| $\sum\text{HPAs Leves}$ | 17,57 | 5,17 | 5,83 | 2,13 | 9,80 | 19,47 | 30,93 |
| $\sum\text{HPAs Pesados}$ | 147,33 | 30,83 | 43,70 | 21,70 | 60,27 | 29,33 | 237,77 |
| $\sum\text{HPAs Total}$ | 164,90 | 36,00 | 49,53 | 23,83 | 70,07 | 48,80 | 268,70 |

n.d. = não detectado; \sum = somatória das concentrações de HPAs

As concentrações dos 15 HPAs prioritários analisados nos sedimento da baía do Guajará não tiveram grandes variações relativas entre os locais de amostragem (Figura 11) se comparados a outros estudos realizados em perímetros urbanos no Brasil e no mundo. As concentrações totais variaram de 23,83 (Doca) a 268,70 (Maguari) ng g^{-1} .

A concentração relativamente elevada para a amostra do Furo do Maguari deve-se provavelmente da relação entre as percentagens de grãos finos e de COT encontrados na amostra (Tabela 8) para com o recebimento de grande parte dos efluentes urbanos, advindos das atividades industriais, pesqueiras e domésticas da Região Metropolitana de Belém, em especial do Distrito Industrial de Icoaraci.

Figura 11. Concentrações totais de HPAs nas amostras de sedimento da baía do Guajará.



O ponto 2, respectivo à amostra referência (Ilha das Onças), apresentou a maior porcentagem em termos de sedimentos finos e um elevado valor de carbono orgânico total (Tabela 9). Entretanto, também conteve um reduzido valor Σ HPAs (Figura 11). Fato que pode estar estritamente relacionado à distância entre a ilha e a região metropolitana de Belém, a qual impede o aporte direto de efluentes urbanos para essa área.

Da mesma forma, foi possível observar que a amostra da Doca, referente a desembocadura do canal retificado da Av. Visconde de Sousa Franco (Canal da Doca), também apresentou valores mínimos em termos de concentração de HPAs. Contudo, diferentemente da Ilha das Onças, tal caráter deve ser derivado da presença de uma granulometria mais espessa, o que dificulta a sorção destes contaminantes (DARILMAZ, 2013).

O coeficiente Koc (Tabela 1) também pode ser utilizado para esta correlação, uma vez que a somatória de HPAs pesados, que possuem maiores Log Koc e são mais propícios à adsorção à matéria orgânica (NETTO *et al.*, 2000), foi maior em pontos com altas concentrações de carbono orgânico. Como exemplo, ressaltam-se as amostras do Furo Maguari (P7) e Porto do Miramar (P1), que apresentaram as maiores porcentagem de COT e consequentemente as maiores concentrações HPAs pesados.

As características da distribuição entre os HPAs leves e pesados (Figura 11) concordam com o observado por Lima (2009) para mesma área de estudo. A prevalescência dos HPAs pesados em detrimento aos leves em todas as amostras qualifica os mesmos como tendo origem, prioritária, de processos naturais, como a pirólise (CHRISTENSEN, 2010).

Em termos gerais, não existe um consenso a respeito da classificação de contaminação por HPAs em sedimentos, porém níveis (\sum HPAs) entre 0 – 250 ng g⁻¹ são considerados ausentes de contaminação, enquanto que entre 250 – 1000 ng g⁻¹ são denominados de baixa contaminação. Já estuários considerados moderadamente impactados apresentam concentrações por volta de 2000 ng g⁻¹ e estuários impactados apresentam concentrações da ordem de 5000 ng g⁻¹ (ANDRADE, 2012). Dessa forma, a área de estudo pode ser considerada não impactada ou levemente impactada, já que em apenas um ponto de amostragem, apresentou valor superior a 250 ng g⁻¹.

A respeito disso, a resolução CONAMA 344/04 (BRASIL, 2004) estabelece os limites de concentração individuais de contaminantes presentes no sedimento e os classifica em dois níveis (nível 1: limita concentrações abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; e nível 2: limita concentrações acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota). Desta forma, de acordo com os limites estabelecidos pela resolução (Tabela 10), as concentrações de HPAs das amostras não ultrapassaram nenhum dos limites atribuídos pela resolução, o que o identifica em não impactado.

Tabela 10. Concentrações (ng g⁻¹) obtidas de HPAs nos pontos de amostragem e níveis de contaminantes permitidos em sedimentos estabelecidos pelo CONAMA 344/2004

| HPAs | Pontos de amostragem | | | | | | | CONAMA 344/2004 | |
|------------------------|----------------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-----------------|---------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 | Nível 1 | Nível 2 |
| Naftaleno | 2,70 | 1,33 | 1,13 | n.d. | 1,17 | 0,73 | 1,47 | 160,00 | 2100,00 |
| Acenaftileno | 13,20 | 0,17 | 2,73 | n.d. | 2,97 | 17,43 | 24,40 | 44,00 | 640,00 |
| Fluoreno | n.d. | 0,40 | n.d. | 2,47 | 0,83 | 0,17 | n.d. | 10,00 | 540,00 |
| Acenafteno | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,57 | n.d. | 2,23 | 16,00 | 500,00 |
| Fenantreno | 0,63 | 3,27 | 1,77 | n.d. | 4,27 | 1,13 | 2,70 | 240,00 | 1500,00 |
| Antraceno | 1,03 | n.d. | 0,20 | n.d. | n.d. | n.d. | 0,13 | 85,30 | 1100,00 |
| Fluoranteno | 25,40 | 1,77 | 5,63 | 3,00 | 3,17 | 3,90 | 33,70 | 600,00 | 5100,00 |
| Pireno | 36,13 | 12,40 | 20,53 | 7,37 | 24,10 | 5,23 | 166,27 | 665,00 | 2600,00 |
| Criseno | 2,67 | n.d. | 5,40 | 1,80 | 0,93 | 1,90 | n.d. | 108,00 | 846,00 |
| Benzo(a) antraceno | 4,17 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 74,80 | 693,00 |
| Benzo(b) fluoranteno | 38,17 | 14,47 | 8,37 | 5,63 | 25,27 | 15,33 | 23,73 | -- | -- |
| Benzo(k) fluoranteno | 1,97 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 4,37 | -- | -- |
| Benzo(a) pireno | 10,47 | n.d. | 1,00 | 0,50 | 2,03 | 1,83 | n.d. | 88,80 | 763,00 |
| Dibenzo(a,h) antraceno | 14,63 | n.d. | 0,73 | n.d. | 3,50 | n.d. | n.d. | 6,22 | 135,00 |
| Indeno(1,2,3) perileno | 13,73 | 2,20 | 2,03 | 3,40 | 1,27 | 1,13 | 9,70 | -- | -- |

-- = sem referência; n.d. = não detectado

Mesmo considerado um valor relativamente baixo, se comparado a outras áreas de estudo (vide Tabela 3), a concentração encontrada nos sedimentos do Furo do Maguarí permite a previsão de possíveis impactos a curto e médio prazo, principalmente pelo aumento significativo da Σ HPAs. De acordo com Lima (2009), as concentrações foram de 43,9 ng g⁻¹ (Σ 16HPAs) para mesma região no ano de 2009, e apenas 4 anos depois, o presente estudo verificou um aumento significativo nesse valor, servindo assim como alerta para a população residente das adjacências do Furo do Marguarí.

Com o intuito de identificar as principais fontes de HPAs para área de estudo, a determinação de razões diagnósticas foi realizada para todas as amostras, sendo as razões entre FI/Pi e FI/(FI+Pi) as únicas aplicadas em todas elas (Tabela 11), principalmente em função da presença dos HPAs envolvidos. Os valores obtidos para estas razões foram indicativos da influência direta de fontes petrogênicas.

Tabela 11. Razões diagnósticas para as amostras da baía do Guajará (n.c.= não calculado)

| Razões/Pontos de Amostragem | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| LMW/HMW | 0,12 | 0,17 | 0,13 | 0,10 | 0,16 | 0,66 | 0,13 |
| BaA/Cri | 1,56 | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. |
| BaA/(BaA+Cri) | 0,61 | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. | n.c. |
| An/(An+Fen) | 0,62 | n.c. | 0,10 | n.c. | n.c. | n.c. | 0,05 |
| FI/Pi | 0,70 | 0,14 | 0,27 | 0,41 | 0,13 | 0,75 | 0,20 |
| FI/(FI+Pi) | 0,41 | 0,12 | 0,22 | 0,29 | 0,12 | 0,43 | 0,17 |
| Fen/An | 0,61 | n.c. | 8,83 | n.c. | n.c. | n.c. | 20,25 |

LMW/HMW = Razão entre as concentrações de HPAs Leves e Pesados; An = Antraceno; Fen = Fenantreno; FI = Fluoranteno; Pir = Pireno; BaA = Benzo(a)Antraceno; Cri = Criseno; Incd = Indeno(c,d); BghiP = Benzo(g,h,i)Perileno

A razão BaA/Cri só pôde ser aplicada na amostra referente ao ponto 1 (Miramar), com respectivo valor de 1,56. Para valores superiores a 0,35 há indicação de aporte petrogênico, especialmente da queima de derivados de petróleo. Fato condizente com a realidade da área de coleta, que contem um entreposto de combustíveis (Terminal Petroquímico de Miramar) e estaleiros em atividade nas suas adjacências.

A aplicabilidade de todas as razões na amostra do Miramar permitiu inferir que esta região é caracterizada por depósitos de HPAs provenientes de fontes mistas. Já quando levado em consideração a razão entre a Σ HPAs Leves e a Σ HPAs Pesados, todos os valores foram inferiores a 1,00, o que caracteriza, de forma geral, a predominância de HPAs pirogênicos nos sedimentos da baía do Guajará. Isto, por sua vez, confirma discussões anteriores.

A Tabela 12 apresenta a matriz de correlações lineares ($p < 0,05$) com uma grande variedade de identidades. O COT apresentou forte correlação positiva com o material fino (silte + argila), além de correlação linear moderada positiva com a Σ HPAs Total (pirolíticos + petrogênicos). Da mesma forma, foram observadas correlações positivas entre o COT e os HPAs individuais.

Em relação à granulometria, foi correlacionada a percentagem de material fino com as somatórias Σ HPAs, HPAs individuais e COT. Para todos os parâmetros foram observadas correlações moderadas positivas, o que confirma discussões anteriores de que a granulometria e a distribuição de matéria orgânica interferiram no arranjo das concentrações de HPAs ao longo dos sedimentos.

A Σ HPAs Total, também, apresentou forte correlação positiva com a Σ HPAs Pesados (pirolíticos), ou seja, as concentrações de HPAs pirolíticos foram predominantes. Fato que novamente contribui para a certeza de que fontes naturais seriam as principais fornecedoras de HPAs para área de estudo.

Com exceção do fluoreno e do criseno, que apresentou forte correlação negativa, todos os outros HPAs estudados apresentaram correlação positiva com o COT e com a %sedimento fino. O acenafitileno apresentou correlação moderada positiva tanto com o fluoranteno, quanto com o pirolítico, benzo(h)fluoranteno. Além disso, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, pireno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3)perileno apresentaram correlações positivas significativas com a Σ HPAs Total.

Tabela 12. Matriz de correlações lineares entre a somatória dos HPAs, granulometrias e teores de carbono orgânicos estudados nas amostra da baía do Guajará (Correlação de Person “r”, para $p < 0,05$)

| | \sum HPAs Leves | \sum HPAs Pesados | \sum HPAs Total | % COT | % Sed. Fino | Naf | Aci | Fl | Ace | Fen | An | Flu | Pir | Cri | BaA | BbFl | BkFl | BaPi | Da,h Ant | InP |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|----------|------|
| \sum HPAs Leves | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| \sum HPAs Pesados | 0,84 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| \sum HPAs Total | 0,87 | 1,00 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| % COT | 0,55 | 0,53 | 0,75 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| % Sed. Fino | 0,54 | 0,49 | 0,82 | 0,83 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Naf | 0,45 | 0,57 | 0,57 | 0,40 | 0,60 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Aci | 0,98 | 0,76 | 0,80 | 0,50 | 0,43 | 0,37 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Fl | -0,57 | -0,45 | -0,47 | -0,08 | -0,46 | -0,76 | -0,54 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Ace | 0,75 | 0,83 | 0,83 | 0,37 | 0,41 | 0,14 | 0,66 | -0,24 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Fen | 0,07 | 0,11 | 0,11 | 0,08 | 0,54 | 0,21 | -0,09 | -0,31 | 0,39 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Ant | 0,25 | 0,44 | 0,43 | 0,30 | 0,16 | 0,78 | 0,25 | -0,37 | -0,13 | -0,38 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Flu | 0,82 | 0,98 | 0,98 | 0,53 | 0,41 | 0,60 | 0,78 | -0,44 | 0,71 | -0,08 | 0,57 | 1,00 | | | | | | | | |
| Pir | 0,79 | 0,92 | 0,92 | 0,39 | 0,40 | 0,30 | 0,72 | -0,34 | 0,96 | 0,23 | 0,08 | 0,85 | 1,00 | | | | | | | |
| Cri | -0,32 | -0,28 | -0,29 | -0,78 | -0,75 | 0,03 | -0,23 | -0,15 | -0,49 | -0,45 | 0,32 | -0,17 | -0,38 | 1,00 | | | | | | |
| BaA | 0,20 | 0,36 | 0,35 | 0,42 | 0,24 | 0,75 | 0,21 | -0,27 | -0,21 | -0,39 | 0,98 | 0,49 | -0,02 | 0,20 | 1,00 | | | | | |
| BbFl | 0,56 | 0,64 | 0,64 | 0,67 | 0,68 | 0,86 | 0,48 | -0,48 | 0,27 | 0,17 | 0,74 | 0,65 | 0,34 | -0,22 | 0,77 | 1,00 | | | | |
| BkFl | 0,84 | 0,98 | 0,98 | 0,54 | 0,45 | 0,47 | 0,79 | -0,38 | 0,85 | 0,04 | 0,36 | 0,97 | 0,95 | -0,33 | 0,28 | 0,53 | 1,00 | | | |
| BaPi | 0,18 | 0,27 | 0,26 | 0,35 | 0,20 | 0,72 | 0,19 | -0,28 | -0,28 | -0,35 | 0,94 | 0,39 | -0,12 | 0,26 | 0,98 | 0,78 | 0,17 | 1,00 | | |
| Da,hAnt | 0,15 | 0,33 | 0,31 | 0,38 | 0,26 | 0,76 | 0,13 | -0,26 | -0,20 | -0,23 | 0,94 | 0,43 | -0,06 | 0,20 | 0,97 | 0,82 | 0,21 | 0,98 | 1,00 | |
| InP | 0,57 | 0,81 | 0,79 | 0,58 | 0,36 | 0,69 | 0,55 | -0,30 | 0,36 | -0,30 | 0,84 | 0,89 | 0,55 | -0,07 | 0,80 | 0,74 | 0,78 | 0,70 | 0,73 | 1,00 |

Naf = Naftaleno; Aci = Acenafitileno; Fl = Fluoreno; Ace = Acenafteno; Fen = Fenantreno; Ant = Antraceno; Flu = Fluoranteno; Pir = Pireno; Cri = Criseno; BaA =

Benzo(a)Antraceno; BbFl = Benzo(b)Fluoranteno; BkFl = Benzo(k)Fluoranteno; BaPi = Benzo(a)Pireno; Da,hAnt = Dibenzo(a,h)Antraceno; InP = Indeno(1,2,3)Perileno

8 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível observar correlações lineares elevadas entre o conteúdo de carbono orgânico, sedimento fino e as concentrações de HPAs, indicando a dependência destes fatores para o estudo de poluentes orgânicos na região da baía do Guajará.

Os níveis de concentração de HPAs encontrados nos sedimentos superficiais foram considerados similares às áreas pouco ou moderadamente impactadas. Sendo que nenhuma das amostras ultrapassou os níveis individuais de alerta para nenhum dos 15 HPAs estudados.

De forma global, as Σ HPAs foram consideradas baixas quando comparadas às áreas de influências urbano-industriais e petroquímicas em regiões costeiras. Mesmo assim, vale ressaltar a importância do acompanhamento das concentrações presentes em sedimentos do Furo do Maguarí, cuja amostra apresentou os valores mais elevados, sendo estes amplamente superiores a outros estudos na mesma região de coleta.

Em relação às origens dos HPAs, as razões diagnósticas mostraram, em geral, que esta zona estuarina possui baixa concentração de HPAs, com fontes oriundas de processos pirogênicos, provavelmente da queima de biomassa, o que foi comprovado pela predominância de HPAs com maior peso molecular. Contudo, também foi possível observar a presença de HPAs de origem petrogênica nas amostras de regiões próximas a terminais de combustíveis, estaleiros e indústrias de grande porte.

É provável que as condições hidrodinâmicas e elevadas vazões dos rios, que confluem para a baía do Guajará, tenham tido efeito na dispersão, diluição e transporte dos HPAs. Dessa forma, sugerem-se novos estudos que levem em consideração tanto a sazonalidade climática da região, quanto dados físicos e geológicos de transporte sedimentar e vazão.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. V. F. **Avaliação do impacto de atividades antrópicas no rio Jaguaribe – O uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes.** 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- BARCELÓ, D. & HENNION, M. C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water. In: Techniques and instrumentation in analytical chemistry.** Elsevier Science, Cap. Amsterdam; New York, 1997.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T. & BELLOCQ, J., Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, p. 77- 90, 1998.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 344** de março de 2004.
- CAMARGO, M. G. 1999. **Software para análise granulométrica SysGran, versão 3.0**, Curitiba, UFPR.
- CAVALCANTE, R.M., LIMA, D.M., CORREIA, L.M., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S. Extraction techniques and clean-up procedure to PAHs determination in sediment from Ceara coast. **Quimica Nova**, v. 31, p. 1371–1377, 2008.
- CHRISTENSEN, J.H; TOMASI, G.; SCOFIELD, A.DE L.; MENICONI, M. DE F. G. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3290-3297, 2010.
- DARILMAZ, E.; KONTAS, A.; ULUTURHAN, E.; AKÇALI, I.; ALTAY, O. Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus (Eastern Mediterranean): Relation to ecological risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 75, p. 174–181, 2013.
- DENG, W.; LI, X. G.; LI, S. Y.; MA, Y. Y.; ZHANG, D. H. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 266-273, 2013
- DONG, C. D.; CHEN, C. F.; CHEN, C. W. Vertical profile, sources, and equivalent toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the river mouths of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin. In press**, Outubro de 2013.
- EVANGELISTA, C. C. P. **Aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência na investigação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em testemunhos sedimentares.** 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- FARIAS, C. O., HAMACHER, C., WAGENER, A. D., SCOFIELD, A. D. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 289-307, 2008.

FILHO, P. J. S.; LUZ, L. P.; BETEMPS, G. R.; CARAMÃO, 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.

FROEHNER S.; MARTINS, R.F. Avaliação do destino e bioacumulação de benzo(a)pireno através de simulação computacional. **Química Nova**, v. 31, n°5, p. 1089-1093, 2008.

FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006.

GARCIA, M.R.D. **Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da lagoa dos Patos Rio Grande, RS**. 2004. 135 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.

GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TONER, L.; FOLGER, D. W. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 44, n° 1, p. 249-253, 1974.

GIGLIOTTI, C.L., BRUNCIK, P.A., DACHS, J., GLENNIV, T.R., NELSON, E.D., TOTTEN, L.A., EISENREICH, S.J. Air–water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York, New Jersey, USA, Harbor Estuary. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, p. 235–244, 2002.

GREGÓRIO, A. M. S; MENDES, A. C. Batimetria e sedimentologia da Baía de Guajará, Belém, estado do Pará, Brasil. **Amazônia: Ciência de Desenvolvimento**, v. 5, n°. 9, 2009.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (2009). **Complete List of Agents, Mixtures and Exposures Evaluated and Their Classification**. Lyons: IARC. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013

IBBOTSON, J. e IBHADON, A.O. Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in northeast United Kingdom coastal marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1136–1141, 2010.

LI, B.; F, C.; LI, X.; CHEN, Y.; NIU, J.; SHEN, Z. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 636-643, 2012.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**, v.144, p. 985–993, 2006.

LIMA, E. A. R. **Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da zona costeira amazônica: regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP)**. 2009. 219 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

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

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**, v. 119, p. 91–98, 2002.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p. 452-458, 2011.

MEN, B.; HE, M.; TAN, L.; LIN, C.; QUAN, X. Distributions of polycyclic aromatic Hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 818-826, 2009

MENICONI, M. F. & BARBANTI, S. M.; **Case study evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay Brazil. In: Oil spill Environmental Forensics - Fingerprinting and Source Identification Academic Press Elsevier**, San Diego, CA, EUA. 2007.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Edusp, 2002. p 27-29.

MORAES, B. C.; COSTA, J. M. N.; COSTA, A. C. L.; COSTA, M. H. Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará. **Acta Amazônica**, v. 35, p. 207-214, 2005.

NEFF, J.M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects**. Applied Science Publishers, London, 262 pp., 1979

NEFF, J.M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 319, p.132-136, 1984.

NETTO, A. D. P; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, j. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**, v. 23, n^o.6, p. 765- 773, 2000.

ONUSKA, F. I. **Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples**. In: AFGHAN, B. K.; CHAU, A. S. Y. (ed.). *Analysis of trace organics in the environment*, CRC Press, 1989.

ORECCHIO, S., CANNATA, S., CULOTTA, L. How building an underwater pipeline connecting Libya to Sicilian coast is affecting environment: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments; monitoring the evolution of the shore approach area of the Gulf of Gela (Italy). **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 647–658, 2010.

PEREIRA NETTO A.D, BARRETO R.P., MOREIRA J.C., ARBILLA G.; Polyaromatic hydrocarbons in Total Suspended Particulate of Niteroi, RJ, Brazil: A comparison of summer and winter samples. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, p. 173-180, 2002.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, R.S.; TORRES, J.P.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, v. 118, p. 56–66, 2010.

POZZO, K.; PERRA, G.; MENCHI, V.; URRUTIA,R.; PARRA, O.; RUDOLPH, S. F. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lengua Estuary, central Chile. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1572-1576, 2011.

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environmental**, v. 323, p.107–122, 2004.

ROSSETI, D. F.; GOÉS, A. M. Imagine upper Tertiary to Quaternary deposits from northern Brazil applying ground penetration radar. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 32, n° 2, p. 101-128, 2001.

SANT'ANNA JR. N; BERETTA, M.; TEIXEIRA, S. M; TAVARES, T.M.; Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na Baía de Todos os Santos – Nordeste do Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 38, n° 1, p. 60-75, 2010.

SARAIVA, A. L. L. 2007. **Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo na baía de Guajará-Belém (PA)**. 2007. 122f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém-PA.

SILVA, D. E. V. **Variações espaço temporais das associações macrobentônicas em áreas sujeitas à contaminação ambiental no estuário Guajará, Belém, Pará**. 2006. 108f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aquática – Programa de Pós-Graduação em Biologia Ambiental). Universidade Federal do Pará, Bragança, 2006.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, p. 387–396, 2000.

SOUZA, D. B. **Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

STOUT, S. A. & WANG, Z.; **Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum methods and factors affecting petroleum fingerprints in the 148 environment**. In: **Oil spill Environmental Forencics - Fingerprinting and Souce Identification Academic Press Elsevier**, San Diego, CA, EUA. 2007.

WALKLEY, A. & BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29-38, 1934.

WANG, X.C; SUN, S.; MA, H.Q; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p.129–138, 2006.

VENKATESAN, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments – A review. **Marine Chemistry**, v. 25, p. 1-27, 1988.

YANG, D.; QI, S.; ZHANG, Y.; XING, X.; LIU, H.; QU, C.; LIU, J.; LI, F. Levels, sources and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, p. 298-306, 2013.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n.4, p. 489–515, 2002.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; SNOWDON, L.R.; FOWLER, B.R. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**, v.42, p.1109–1146, 2011.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**, v.130, p.249–261, 2004.