



Universidade Federal do Pará



Faculdade de Geologia



Instituto de Geociências

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CLAUDIA DANIELE DE LIMA DA SILVA

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ, PORTO DE
MIRAMAR, BELÉM (PA)

GEOCIÊNCIAS
U F P A

BELÉM - PARÁ
NOVEMBRO – 2012

CLAUDIA DANIELE DE LIMA DA SILVA

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ, PORTO DE
MIRAMAR, BELÉM (PA)

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Geologia do Instituto de Geociências
da Universidade Federal do Pará,
como requisito parcial à obtenção de
grau de Bacharel em Geologia.
Orientador: Prof. Dr. José Augusto
Martins Corrêa.

Belém

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

S586e Silva, Claudia Daniele de Lima da

Estudo da distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos de fundo da Baía do Guajará, Porto de Miramar, Belém (PA) / Claudia Daniele de Lima da Silva; Orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2012

82 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geofísica, Belém, 2012.

1. Geoquímica ambiental - Pará. 2. Contaminação por HPAs. 3. Sedimentos de fundo. I. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 20^a ed.: 551.9098115

CLAUDIA DANIELE DE LIMA DA SILVA

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ, PORTO DE
MIRAMAR, BELÉM (PA)

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Geologia do Instituto de Geociências
da Universidade Federal do Pará,
como requisito parcial à obtenção de
grau de Bacharel em Geologia.

Data da aprovação: 14/11/2012.

Conceito: BOM

Banca Examinadora:



Prof. José Augusto Martins Corrêa - Orientador
Doutor em Geoquímica
Universidade Federal do Pará

Prof. Afonso César Rodrigues Nogueira - Membro
Doutor em Geociências
Universidade Federal do Pará

Profª Renata Lourenço Lopes Hidalgo
Doutora em Geociências
Pesquisadora visitante da ANP
Universidade Federal do Pará

Dedico este trabalho as pessoas que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo fé, amor, alegria, determinação, paciência e coragem, tornando os meus dias mais felizes e dando-me motivação para a realização dos meus sonhos. Aos meus pais, Claudio e Nilza, a minha irmã Bia e aos meus avôs Donato e Flora. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTO

A Deus, meu grande companheiro, fonte de inspiração e conforto nas horas difíceis. Obrigada por ter me dado força, perseverança e coragem.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa pelo apoio e empenho em ultrapassar todas as dificuldades para atingirmos os objetivos deste trabalho e por fazer seu papel de orientador ir muito além, auxiliando, motivando e principalmente aconselhando pacientemente nos momentos em que persistiam as dúvidas e se tornava difícil encontrar as respostas.

A Profa. Silvana Veloso pelo fundamental apoio nos aspectos laboratoriais, pelos momentos de cooperação e de amizade.

Ao Laboratório de Análises Químicas, Difração de Raios X e Sedimentologia, do Instituto de Geociências da UFPa.

Ao Laboratório de Química, do Instituto de Ciências Exatas da UFPa.

Ao Laboratório de Química Ambiental - LQA da USP.

Ao pessoal dos laboratórios e colegas pelo companheirismo e solicitude.

Aos amigos Roberta Costa, Karen Carmona, Luiz Cristo, Abner Carvalho, Antonio Pantoja, Walmir Lima, Michele Berino, Camila Evangelista e Roberta Bianca. Agradeço pelo auxílio, fraternidade, boas conversas, pela boa companhia, atenção e discussões sempre proveitosas no decorrer deste trabalho.

Aos meus pais e avós, por todo amor, dedicação e exemplo de perseverança diante das maiores dificuldades da vida. Obrigada por terem concedido os alicerces de mais esta conquista.

Ao meu tio Pedro que sempre me incentivou e esteve ao meu lado em todos os momentos, independente de qualquer distância.

A minha irmã, pelos momentos de amizade e cumplicidade.

Agradeço a todos os colegas e amigos que, próximos ou distantes, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho de pesquisa e análise.

*“Para cultivar a sabedoria, é preciso
força interior. Sem crescimento interno, é
difícil conquistar autoconfiança e a
coragem necessárias. Sem elas, nossa
vida se complica. O impossível torna-se
possível com a força de vontade.”*

Dalai Lama

RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos que podem apresentar efeitos tóxicos e cancerígenos para os seres humanos e animais. Quando lançados no meio ambiente, podem causar prejuízos para os ecossistemas. Existem duas origens principais de HPAs para o meio ambiente em áreas contaminadas: combustão e combustíveis fósseis. Na cidade de Belém, estudos prévios sugerem contaminação por HPAs nos sedimentos da baía do Guajará. O objetivo desse trabalho foi, portanto, estudar a qualidade dos sedimentos próximos ao porto de Miramar. Foram coletados sedimentos superficiais e os estratos (16 HPAs) foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As concentrações totais variaram de 2,454 a 533 ng.g^{-1} de sedimento seco. As distribuições resultantes e relações moleculares específicas de compostos aromáticos específicos (acenaftileno, antraceno e naftileno) foram discutidas em termos de localização da amostra, origem da matéria orgânica e conteúdo de argila. Os dados coletados mostram que a área do porto de Miramar está moderadamente contaminada. Boas correlações observadas entre certo número de pares de concentrações dos isômeros de HPAs permitiu identificar 5 índices de origem molecular que foram usados para identificar as fontes de contaminação por HPA nos pontos de amostragem estudados: FI/(FI+Py), FI/Py, BaA/(BaA+Cri), BaA/Cri, Ant/(Ant+Fen). Em geral, as áreas dos pontos de amostragem do porto Miramar foram contaminadas principalmente por HPAs petrogênicos, devido ao trânsito de descarga de combustíveis em escala individual ao longo da baía do Guajará. Próximo ao canal do Una as amostras foram contaminadas por HPAs de origem pirolítica. Interferências de HPAs petrogênicos e pirolíticos foram notadas no porto de Miramar devido às descargas e emissões de combustão de combustíveis dos navios que atracam no cais. Uma forte influência petrogênica seguida de uma influência menor pirolítica foi registrada, porém a detecção de elevadas quantidades de acenaftileno que é sempre o HPA mais abundante, indica uma predominância de HPAs de origem petrogênica.

Palavras Chave: Geoquímica ambiental (Pará). Contaminação por HPAs. Sedimentos de fundo.

ABSTRACT

The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are compounds that may produce toxic and carcinogenic effects to humans and animals. When released into the environment, it can cause damages in the ecosystems. There are two main sources of PAHs in contaminated areas: combustion and fossil fuels. In Belem, previous studies suggested a PAH contamination in sediments of Guajará bay. The aim of this work was, therefore, the study of sediment quality near the Miramar harbor. Surface sediments were collected and the extracts analyzed (16 PAHs) by high performance liquid chromatography (HPLC). Total PAH concentrations ranged among 2.454 to 533 ng/g⁻¹ of dry sediment. The resulting distributions and molecular ratios of specific aromatic compounds (acenaphthylene, anthracene and naphthalene) have been discussed in terms of sample location, origin of the organic matter and clay content. The collected data show that the Miramar harbor area is moderately contaminated. Good correlations observed between a certain number of pairs of isomer PAH concentrations allowed to identify five origin molecular indices that were used to identify the PAH contamination sources in the studied sampling stations: Fl/(Fl+Py), Fl/Py, BaA/(BaA+Cri), BaA/Cri, Ant/(Ant+Fen). In general, the Miramar harbor sampling sites were contaminated mainly by petrogenic PAHs, due to petroleum trade at individual scale along the Guajará bay. Near the Una channel the samples were polluted by pyrolytic origin PAHs. Interferences of rather petrogenic and pyrolytic PAH contaminations were noticed in the Miramar harbor due to petroleum products deliveries and fuel combustion emissions from the ships staying alongside the quays. The level of contamination and the relative distributions of PAHs are concentrated in the harbor area. A strong petrogenic and minor pyrolytic source fingerprint has been recorded, but the detection of high amounts of acenaphthylene which is always the most abundant PAH, indicates a dominant petrogenic origin.

Keywords: Environmental geochemistry (Pará). PAHs contamination. Bottom sediments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 -	Localização da área de estudo, Porto de Miramar no município de Belém, a margem direta da Baía do Guajará, detalhe para os reservatórios de combustíveis.....	19
Figura 3.2 -	Imagens aéreas do Porto Miramar na Baía do Guajará. Destaque para os reservatórios de combustíveis	20
Figura 6.1 -	Mapa de localização dos pontos de coleta.....	40
Figura 6.2 -	A: Amostrador de Petersen. B: Processo de coleta de sedimento de fundo da baía do Guajará. C: amostragem do sedimento. D: conservação do sedimento.....	42
Figura 7.1 -	Histograma e curva acumulativa do Ponto 1, ilustrando a distribuição granulométrica predominante das amostras analisadas no granulômetro a laser.....	48
Figura 7.2 -	Diagrama Triangular de Classes Texturais. As subdivisões baseiam-se nas porcentagens de areia/silte/argila.....	49
Figura 7.3 -	Diagrama de dispersão com linha de tendência para os resultados de COT na fração fina versus teor de finos no sedimento da margem da Baía do Guajará, Porto de Miramar.....	51
Figura 7.4 -	Difratograma (ponto 2) representativo das amostras de sedimento da margem da baía do Guajará.....	52
Figura 7.5 -	Difratogramas da fração argila do sedimento de fundo da Baía do Guajará.....	52

Figura 7.6 -	Distribuição das maiores concentrações de HPAs nos sedimentos da margem da Baía do Guajará (Abreviações - Naf: Naftaleno; Acnt: Acenafteno; Actl:Acenaftileno; Ant: Antraceno; Flrn: Fluoreno; Fltn: Fluoratenos; BbF: Benzo(b)fluoratenos; BkF: Benzo(k)fluoratenos).....	55
Figura 7.7 -	Diagrama de dispersão para resultados de COT e Σ -HPAs mostrando ausência de correlação entre as duas variáveis.....	56
Figura 7.8 -	Diagrama de dispersão para resultados de %-Argila e Σ -HPAs.....	57
Figura 7.9 -	Distribuição de compostos leves individuais para as amostras coletadas próximo ao Porto de Miramar.....	60
Figura 7.10 -	Distribuição de compostos pesados individuais para as amostras coletadas na área próxima ao Porto de Miramar.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 -	Características vegetais e ambientais da área de estudo.....	24
Tabela 5.1 -	Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.....	29
Tabela 5.2 -	Taxas de degradação de algumas espécies de HPAs.....	30
Tabela 5.3 -	Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estudados.....	31
Tabela 5.4 -	Caracterização de origens de HPAs através das razões entre compostos não alquilados.....	34
Tabela 5.5 -	Classificação dos níveis de carcinogenicidade dos HPAs.....	38
Tabela 6.1 -	Coordenadas geográfica dos pontos de coleta.....	41
Tabela 7.1 -	Análise granulométrica das amostras de sedimentos da orla da baía de Guajará, próximo ao terminal de Miramar. Em destaque (negrito) os maiores valores em porcentagem..	47
Tabela 7.2 -	Porcentagem de carbono orgânico total nas amostras da baía do Guajará próximo ao terminal de Miramar.....	50
Tabela 7.3 -	Resultados analíticos para HPAs em amostras de sedimento da margem da baía do Guajará, Belém (PA). Valores em ng.g^{-1}	53
Tabela 7.4 -	Faixas de concentração de HPAs em sedimento de diversas regiões do Brasil.....	58
Tabela 7.5 -	Faixas de razões de concentração de HPAs originais para diferenciar fontes pirolíticas e petrogênicas e valores médios encontrados para o presente estudo.....	62
Tabela 7.6 -	Razões diagnósticas de HPAs calculadas para os resultados do presente estudo. Os valores destacados estão dentro da faixa considerada característica de origem pirolítica.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG	Cromatografia Gasosa
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
US EPA	Environmental Protection Agency of United State
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act
MFO	Mixed Function Oxigenase
GPS	Global Positioning System
UFPA	Universidade Federal do Pará
COT	Carbono Orgânico Total
%-finos	Porcentagem de sedimentos finos
%-argila	Porcentagem de argila
%-areia	Porcentagem de areia
%-silte	Porcentagem de silte
%-COT	Porcentagem de Carbono Orgânico Total
R	Coeficiente de correlação
Σ -HPAs	Somatório dos HPAs

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	GERAL.....	18
2.2	ESPECÍFICOS.....	18
3	ÁREA DE ESTUDO.....	19
4	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	21
4.1	GEOLOGIA.....	21
4.2	HIDROLOGIA.....	21
4.3	CLIMA.....	23
4.4	VEGETAÇÃO.....	23
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
5.1	PETRÓLEO E O MEIO FÍSICO.....	26
5.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAs.....	27
5.3	FONTES DE EMISSÃO DOS HPAs.....	32
5.3.1	Fontes Biológicas.....	32
5.3.2	Fontes Petrogênicas (HPAs de baixo peso molecular).....	33
5.3.3	Fontes Pirolíticas (HPAs de alto peso molecular).....	33
5.4	RAZÕES GEOQUÍMICAS DIAGNÓSTICAS.....	33
5.5	HPAs NO AMBIENTE ESTUARINO.....	35
5.6	HPAs NO SEDIMENTO.....	36
5.7	TOXICIDADE DOS HPAs.....	36
6	PARTE EXPERIMENTAL.....	40
6.1	PROCEDIMENTO DE COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
6.2	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	42
6.3	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS DOS SEDIMENTOS.....	43
6.4	ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	44
6.5	MATERIAIS E REAGENTES.....	45
6.6	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE HPAs NOS SEDIMENTOS..	45
6.7	ANÁLISES DE HPAs POR CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	46
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47

7.1	ANÁLISE GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS.....	47
7.2	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	50
7.3	ANÁLISE MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS.....	51
7.4	ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	53
7.5	DISTRIBUIÇÃO DOS HPAs NOS SEDIMENTOS.....	56
7.6	DISTRIBUIÇÃO DO SOMATÓRIO DOS HPAs (Σ -16HPAs).....	57
7.7	DISTRIBUIÇÃO DOS HPAs SEGUNDO SEUS PESOS MOLECULARES.....	59
7.8	INDICAÇÕES DA ORIGEM DOS HPAs.....	61
8	CONCLUSÃO.....	64
9	REFERÊNCIAS.....	65
	ANEXOS.....	74
	ANEXO A - HISTOGRAMAS E CURVAS ACUMULATIVAS DOS SEDIMENTOS ANALISADOS NO HISTOGRAMA.....	75
	ANEXO B - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ.....	77
	ANEXO C - DIFRATOGRAMAS DAS LAMINAS DA FRAÇÃO ARGILA.....	80

1 INTRODUÇÃO

O acelerado desenvolvimento tecnológico proporcionou enormes avanços à civilização moderna, entretanto, trouxe como consequência inúmeros efeitos adversos que prejudicam enormemente os sistemas naturais e o próprio homem. O crescimento exponencial da população mundial demanda um maior consumo dos recursos naturais que, de certa forma proporciona um aumento na carga de poluição devido a principalmente a uma expansão descontrolada dos centros urbanos e industriais que ocasionam sérios desequilíbrios ambientais.

Um dos recursos naturais de maior relevância na atualidade é, sem dúvida, o petróleo, fonte de geração de energia para o desenvolvimento de inúmeras atividades humanas. No Norte do Brasil, estão localizados diversos terminais portuários como os do Estado do Pará: Porto de Belém, Terminal de Miramar e Porto de Vila do Conde. O transporte de petróleo e seus derivados na zona costeira amazônica são bastante expressivos e vem recebendo atenção especial, principalmente pelos órgãos ambientais, devido aos constantes relatos de vazamento e naufrágios de navios e rebocadores. Como no Estado do Pará não existe produção e extração de petróleo, os principais impactos estão relacionados com o seu transporte, uma consequência do crescimento da população e do aumento da demanda industrial, que acarretam um aumento no consumo de combustíveis fósseis.

O petróleo é formado por uma mistura complexa que apresenta inúmeros compostos diferentes. Tem por base hidrocarbonetos que são compostos formados por carbono e hidrogênio e que chegam a atingir 98% da sua composição total. Além destes, pode apresentar concentrações menores de enxofre (0-10%), nitrogênio (0-1%) e metais em níveis traço, como Ni, Cu, V, e F (WANG et al., 1999; NCR, 1985). A utilização desse combustível fóssil e seus produtos derivados liberam direta ou indiretamente diversas substâncias contaminantes que, ao alcançarem os corpos de água (rios, lagos, mares, etc), acumulam-se nos sedimentos do seu leito (ANNIBAL NETTO et. al., 2000).

Associado as atividades de transporte e transbordo de combustíveis, o lançamento indiscriminado de esgotos e efluentes domésticos e industriais,

muitas vezes sem tratamento prévio, vem aumentando com o crescimento e desenvolvimento das principais cidades que compõem essa região. Além do mais, o rápido e desordenado processo de urbanização gera sérios problemas de caráter sócio-ambiental, tais como: ocupação territorial em área de risco, desmatamento, contaminação do lençol freático, contaminação dos rios e estuários, entre outros (PEREIRA, 2007).

Os HPAs são poluentes importantes e podem ser classificados em três diferentes grupos segundo a sua origem: (i) petrogênica, caracterizada pelos HPAs presentes no petróleo e, por conseguinte, em seus derivados; (ii) pirogênica, que são os HPAs formados durante os processos de combustão e; (iii) biológica, caracterizada pelos HPAs sintetizados por organismos vivos (LOCCATELI, 2006). A agência ambiental americana USEPA fixou 16 HPAs com poluentes prioritários, que são considerados possíveis ou prováveis carcinógenos. Matrizes como solo e sedimento são capazes de acumular estes compostos sendo, portanto, bons indicadores de contaminação.

Os HPAs são de grande interesse ambiental em consequência de seu potencial tóxico. Em geral, apresentam efeitos narcóticos e cancerígenos para os seres humanos e animais (PEREIRA et al., 2000). Quando lançados no meio ambiente, essas substâncias podem causar prejuízos para os ecossistemas.

Em ambientes aquáticos os hidrocarbonetos associam-se rapidamente a partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão e se depositam conjuntamente com os sedimentos. A capacidade de adsorção dos HPAs em partículas faz dos sedimentos e do solo importantes matrizes, sendo as primeiras a apresentar sinais de contaminação e dos seus efeitos (MACDONALD, 2000).

A matriz sedimentar é uma importante ferramenta na caracterização de fontes de HPAs. Vários trabalhos envolvendo a utilização de amostras de sedimentos foram utilizados para avaliar e traçar a história de contaminação através de compostos derivados de petróleo e sua relação com o desenvolvimento urbano-industrial de regiões costeiras no mundo.

Os melhores métodos disponíveis para monitorar HPAs são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência

e ultravioleta; e a cromatografia gasosa (CG) acoplada ao espectrômetro de massas. Entretanto, a CLAE tem sido a técnica mais comumente usada na separação e qualificação destas substâncias.

Como há poucos estudos envolvendo o diagnóstico e a caracterização das fontes e concentrações de HPAs na baía do Guajará, este trabalho teve como objetivo principal diagnosticar a contaminação ambiental por HPAs nos sedimentos da orla da baía, enfocando o terminal de Miramar. Foram coletadas cinco amostras de sedimento nas proximidades do porto e foi utilizando a CLAE na detecção desses contaminantes.

A relevância deste estudo está no fato de que as informações geradas poderão subsidiar políticas de controle e monitoramento ambiental na região estuarina do rio Pará, em particular na baía de Guajará.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a qualidade dos sedimentos na orla de Belém, enfocando mais diretamente o Porto de Miramar, por da análise quali e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes nos sedimentos e comparar os valores observados com padrões nacionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

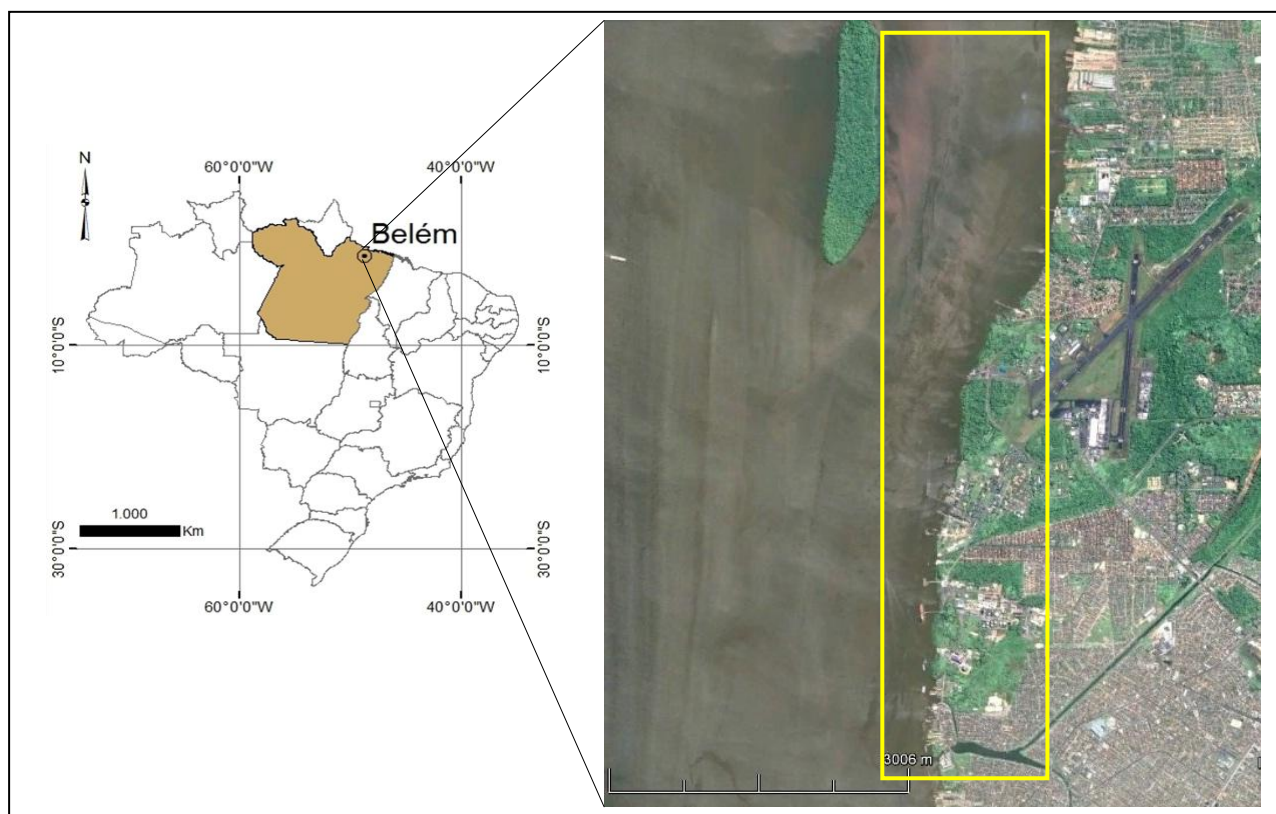
- A. Estudar a concentração e a distribuição de 16 HPAs prioritários USEPA (1997) como aqueles que representam o maior risco de intoxicação para organismos na matriz sedimento, utilizando a Cromatografia Liquida de Alta Eficiência (CLAE);
- B. Determinar o Carbono Orgânico Total (COT) nos sedimentos próximo ao porto de Miramar, relacionando-os com a presença dos HPAs;
- C. Determinar a distribuição granulométrica e a mineralogia dos sedimentos de fundo das amostras coletadas para caracterização desse sedimento.

3 ÁREA DE ESTUDO

A baía do Guajará está localizada a noroeste da ilha do Marajó, aproximadamente 100 km do Oceano Atlântico, na margem direita do estuário do rio Pará. Na margem leste da baía, localiza-se a cidade de Belém, capital do estado do Pará. A margem oeste é formada por um conjunto insular cuja maioria das ilhas integra a área legal do município de Belém (GREGÓRIO, 2009).

O foco de abrangência deste estudo é o Porto de Miramar da cidade de Belém que compõe um segmento do estuário da baía do Guajará, observado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Localização da área de estudo, Porto de Miramar no município de Belém, a margem direta da baía do Guajará.



Fonte: (Modificado de Google Earth, 2012).

O Terminal de Miramar está localizado na margem direita da Baía do Guajará, a 5 km por água, do Porto de Belém. Ele possui dois píeres, o primeiro foi inaugurado em 1947 e o segundo em 1980. A profundidade do terminal é de 7,92 metros e o acesso hidroviário é feito pelo canal Oriental,

assim como no Porto de Belém. No Porto de Miramar, são descarregados produtos líquidos e gasosos, como óleo diesel, G.L.P., querosene para avião, gasolina comum e mistura MF-380, que são consumidos na capital paraense e parte do interior do Estado. No retroporto do Terminal se encontram as instalações das diversas companhias distribuidoras de combustíveis com seus 92 tanques com capacidade para 206.847m³ de produtos (CDP, 2012).

Figura 3.2 – Imagens aéreas do Porto Miramar na Baía do Guajará. Destaque para os reservatórios de combustíveis.



Fonte: (Google Earth e skyscrapercity, 2012).

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 GEOLOGIA

A região metropolitana de Belém é constituída por uma região insular e outra continental, desenvolvida sobre um terraço de erosão, com altitude de 5m, bruscamente delimitado por nítidas escarpas voltadas para as águas do estuário Guajará e Furo do Maguari (PARÁ, 1995).

Nas falésias afloram rochas terciárias da Formação Barreiras, os sedimentos Quaternários do Pós-Barreiras e sedimentos Holocênicos (FARIAS et al., 1992). A Formação Barreiras é constituída em afloramentos por rochas bastante alteradas pelo forte intemperismo e depositadas em ambiente transicional. Trata-se de uma sequencia de argilitos, siltitos e arenitos intercalados com a presença ocasional de conglomerados. Os argilitos são de coloração cinza escuro a cinza claro e contem restos de vegetais, localmente apresentam-se laminados com intercalações de níveis milimétricos a centimétricos de silte e areia fina. São incluídos também arenitos com concreções lateríticas na forma de blocos, sustentados por matriz areno-argilosa incoesa (FARIAS et al., 1992).

Os sedimentos Holocênicos constituem as formações aluviais recentes que ocorrem nas áreas das baixadas inundáveis da faixa litorânea e nos vales de rios e igarapés da região. Constituem-se de areias e argilas com siltes associados. As areias são de granulometria fina à média de cor marrom, com intercalações de argila e silte. As argilas são cinza, marrom e às vezes preta, portadora de restos vegetais com galhos e folhas, contendo bioturbações (NASCIMENTO, 1995).

4.2 HIDROLOGIA

Quanto à rede hidrográfica o município de Belém encontra-se na sub-bacia do rio Guamá, cuja área de drenagem é de 14.851 km². Além da capital, a bacia abrange municípios como, Acará, Barcarena, Benevides, Capitão Poço,

Castanhal, Ourém, Bujaru, São Domingos do Capim, Santa Isabel do Pará, Santa Luzia do Pará, dentre outros.

O rio Guamá tem sua nascente nas proximidades do município de Ipixuna do Pará, seguindo na direção sul-norte, e depois de banhar a sede municipal de Ourém segue em direção Leste-Oeste indo desaguar na baía de Guajará. Este rio é considerado o principal coletor de Belém, tendo como afluentes mais importantes pela margem esquerda os rios Capim, Acará e Moju (SECTAM, 2003).

No que diz respeito ao uso das águas de Belém são identificados, além do abastecimento humano, usos para navegação, pesca, turismo e lazer, indústria e comércio (uso público). No uso para navegação, é identificado um tráfego cada vez mais intenso entre as áreas urbanas e rurais do município devido a atividades turísticas e agroextrativistas.

Em virtude da falta de conscientização, existe um alto índice de poluição dos cursos d'água, proveniente do lixo jogado durante a movimentação dos barcos que por ali viajam. A pesca teve sua atividade ampliada tanto no setor artesanal quanto no industrial a partir do final da década de 70 devido ao aumento populacional e implantação de empresa de captura e beneficiamento industrial. Quanto ao turismo e lazer o uso das águas é cada vez mais intenso, principalmente nas ilhas mais próximas, o que tem ocasionado em muitos casos alto índice de poluição de praias e furos pela atividade turística (CASTRO, 2003).

As indústrias em Belém, que trabalham fundamentalmente com beneficiamento de madeira e produtos alimentícios, estão localizadas na grande maioria às margens do Rio Guamá e da baía do Guajará devido à facilidade de obtenção de matéria prima, intensificando, portanto, o transporte fluvial. Além dessas atividades, existem ainda siderúrgicas, atividades com cerâmica, indústria têxtil, bebida, etc., todas localizadas também ao longo da orla do município.

Na orla (margeada pelo Rio Guamá e baía do Guajará, principalmente no trecho compreendido entre o campus universitário da Universidade Federal do Pará - UFPA e o Rio Maguari no Distrito de Icoaraci), existem ainda atividades comerciais como bares, mercados e feiras, o que leva a considerar a

mesma uma região altamente problemática, que exerce influência inclusive na água de abastecimento do município de Belém, visto que a água distribuída à população é aduzida do Rio Guamá para o lago Água Preta e daí, passando para o lago Bolonha, sendo transportada para a Estação de Tratamento de Água do Utinga.

4.3 CLIMA

O clima da região corresponde ao tipo equatorial úmido, classificado de acordo com Köppen na categoria Afi (A – tropical chuvoso com temperatura média do mês mais frio superior a 18°C; f – ocorrência de chuva durante todo o ano com mês de menor cota pluviométrica superior a 60 mm e i – ausência da variação estacional sensível, com oscilações anuais de temperatura inferior a 5°C), caracterizando-se, sobretudo, por apresentar precipitações freqüentes, oscilando entre 1.500 a 3.000 mm/ano, temperaturas acima de 18°C com pequenas amplitudes entre máximas e mínimas anuais, ventos fracos e moderados, devido à baixa variação barométrica (DIAS, 1991).

4.4 VEGETAÇÃO

Devido a processos modificadores como inundação e desmatamento, a floresta primitiva foi sendo alterada na sua cobertura original. Atualmente as áreas desmatadas ou alteradas diretamente pela ação antrópica existem em maior proporção, comparadas às áreas contendo florestas primitivas. Onde houve a interferência humana ou qualquer derrubada causada por agente natural, a floresta reaparece, com uma composição parcialmente diferente da floresta primitiva, recebendo a denominação de floresta secundária ou capoeira (DIAS, 1991). As principais características vegetais e ambientais da área em estudo podem ser observadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características vegetais e ambientais da área de estudo.

Área	Tipo de floresta	Situação atual
Perímetro Leste	Floresta equatorial	Devastada pela exploração de jazida de argila e disposição de resíduos sólidos
Perímetro Central	Floresta equatorial e Mata ciliar	Parcialmente preservada
Perímetro Oeste	Floresta equatorial e Mata ciliar	Parcialmente preservada
Perímetro Norte	Floresta equatorial	Parcialmente preservada
Perímetro Sul	Mata de Igapós	Parcialmente preservada

Fonte: DIAS, (1991).

A área de estudo se caracteriza pela presença em sua grande parte de uma Floresta Equatorial, mata ciliar e mata de Igapós parcialmente preservados. No entanto, em seu perímetro leste verifica-se a predominância da uma floresta equatorial totalmente devastada pela exploração de argila e pelo lançamento de esgoto doméstico e lixo.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem poucos trabalhos acerca da contaminação dos sedimentos da baía do Guajará, principalmente aqueles avaliando a contaminação por hidrocarbonetos. Entretanto, vários outros trabalhos de pesquisa foram desenvolvidos, abordando desde contaminação do sistema hídrico até mesmo os compostos aromáticos propriamente ditos em sedimentos de rios da Amazônia central até sua plataforma continental, solos e atmosfera.

Dentre os trabalhos existentes, um dos primeiros estudos trata da contaminação da água da baía do Guajará e foi realizado por Braz (2006). A autora concluiu que ao longo de mais de uma década, as águas do rio Guamá vem sofrendo contaminação de origem fecal, oriunda do lançamento direto de dejetos no seu curso ou no de seus tributários. O rio contribui para o abastecimento da cidade e contaminação observada chega a prejudicar a qualidade da água distribuída em Belém. Entretanto, segundo Braz (op. cit.), a carência de saneamento aliada ao crescimento populacional, tem comprometido o sistema hídrico da cidade.

Gregório & Mendes (2009), observaram a morfologia e a cobertura sedimentar do substrato da baía, que são fortemente influenciadas pela intensidade das correntes de maré e fluviais. Os autores observaram uma aceleração nos processos erosivos da margem sudoeste e na ressuspensão de sedimentos finos nas áreas rasas (planícies de maré lamosa e barra em pontal) das margens leste e sudoeste.

Segundo Miranda (2006) os processos erosivos sugerem uma migração para norte do canal do rio Guamá, e, para oeste do canal de vazante da baía de Guajará.

Com relação ao estudo de hidrocarbonetos, merece destaque o trabalho de Budzinsky et al., (1997), que estudaram a evolução diagenética da matéria orgânica associado a ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em testemunhos sedimentares do delta do rio Amazonas, traçando seus precursores naturais e os processos de transformação dos compostos orgânicos.

Um estudo que trata das fontes e transporte de lipídeos no material particulado dissolvido e particulado da Plataforma Continental do Amazonas foi realizado por Elias e Cardoso (1996), que caracterizaram as fontes de material para a Plataforma Continental do Amazonas através da identificação de sesquiterpenóides derivados de plantas terrestres. Elias et al., (1997) e Elias et al., (1999) abordaram a contribuição de n-alcanos e lipídios acíclicos como marcadores de material terrestre, também provenientes da Plataforma Continental do Amazonas. Além das fontes e transporte, os trabalhos realizados pelos autores supracitados abordaram os processos diagenéticos da matéria orgânica.

Vasconcelos et al., (1998) estudaram os hidrocarbonetos saturados e aromáticos em material particulado atmosférico da região Amazônica, associando-os aos processos de emissão das queimadas florestais.

Outra contribuição importante foi feita por Wilcke et al., (2003) que observaram a ocorrência de compostos aromáticos naturais em solos, associando-os a biomassa e ninhos de cupins de diversas regiões da bacia Amazônica.

Por fim, Lima (2009) estudou sobre a fonte e distribuição de HPAs em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica, nos estados do Pará e Amapá. Neste estudo, o autor relata teores expressivos de HPAs, principalmente próximos a região portuária de Barcarena. Contudo, considera que os resultados demonstram que a maior parte dos compostos analisados possui concentrações a níveis naturais e considera que a origem e distribuição dos HPAs é influenciada principalmente pelos aportes de esgotos domésticos e industriais não tratados.

5.1 PETRÓLEO E O MEIO FÍSICO

O petróleo possui milhares de compostos químicos diferentes, basicamente formados por hidrocarbonetos – cadeias de ligações entre hidrogênios (10-15%) e carbonos (80-87%) (NRC, 1985). A capacidade de o hidrogênio formar ligações covalentes fortes com outros átomos de carbono

explica, em grande parte, o fato de o carbono ser o elemento em torno do qual se organiza a maioria das moléculas dos organismos vivos.

Além dos hidrocarbonetos o petróleo pode conter outros elementos em menores quantidades como oxigênio (0-5%), enxofre (0-10%) e nitrogênio (0-1%). Podem aparecer também alguns elementos metálicos, em baixas concentrações, como níquel, cobalto, vanádio, ferro e cobre, e outros elementos como sódio, magnésio, cálcio e urânio (NRC, 1985).

No craqueamento ou destilação do petróleo são produzidos vários derivados com aplicações comerciais definidas. Estes derivados distinguem-se pelo número de carbonos e ponto de ebulição em: gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, GLP (gás liquefeito de petróleo), querosene e parafinas.

Quanto à origem os hidrocarbonetos não existem apenas no petróleo podendo ocorrer na natureza como produtos de biossíntese da maioria das plantas, algas e animais (origem diagenética e biogênica). São considerados de origem petrogênica os hidrocarbonetos provenientes de exudações e da atividade humana com o petróleo. Os HPAs podem também possuir uma origem pirogênica resultante da queima de combustíveis de forma natural, como em queimadas, ou antrópica (NRC, 1985).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alifáticos: alcanos, alcenos, alcinos, ciclo alcanos (comumente chamados de naftenos); e os aromáticos. Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de ciclo alcanos e 15% de aromáticos (UNEP, 1991). Na natureza os hidrocarbonetos são encontrados apenas nas suas formas mais estáveis uma vez que muitas configurações são rapidamente degradadas.

5.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICO DOS HPAs

Os HPAs além de estarem presentes na composição química do petróleo e derivados, são uma classe de poluentes orgânicos que são continuamente introduzidos no ambiente como resultado da combustão

incompleta de combustíveis fósseis e da queima da biomassa (MASTRAL et al., 2002).

Os HPAs são compostos hidrofóbicos que apresentam elevado ponto de fusão nas condições normais de temperatura e pressão. Possuem de 2 a 7 anéis aromáticos condensados, com propriedades similares as do benzeno. Têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (FRONZA, 2006).

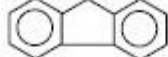
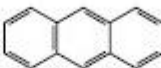
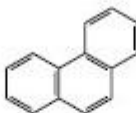
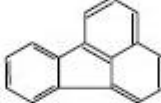
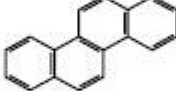
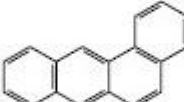
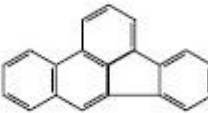
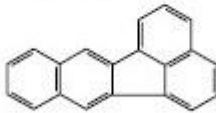
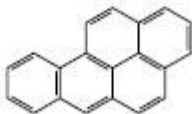
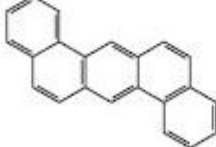
Quanto às propriedades físico-químicas, estas são em grande parte determinadas por seus sistemas de dupla conjugada, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (COSTA, 2001).

Em 1997, a ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e a agência ambiental dos Estados Unidos da América USEPA (*Environmental Protection Agency of United State*) divulgaram uma lista conhecida como CERCLA Priorit List (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*), de substâncias potencialmente tóxicas para os organismos aquáticos e seres humanos. A partir dessa lista de 1997, a USEPA passou a priorizar 16 HPAs em seus estudos, são eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenatreno, fluorateno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluorateno, benzo(a)pireno, dibenzo (a, h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3cd)pireno e benzo(b)fluorateno.

Desde 2005, os HPAs ocupam o 7º lugar na lista, sendo o benzo(a)pireno e benzo(b)fluorateno os mais importantes por seus efeitos tóxicos à saúde (LIMA, 2009).

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as estruturas e efeitos dos 16 HPAs presentes na lista de compostos considerados de máxima prioridade para USEPA.

Tabela 5.1 – Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.

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: Simes et al., (1988).

Segundo Kennish (1997), os compostos de baixo peso molecular podem ser mais facilmente degradados, enquanto que as espécies alifáticas e aromáticas de alto peso molecular são mais resistentes a biodegradação microbológica e podem, portanto, persistir por muitos anos no ambiente (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Taxas de degradação de algumas espécies de HPAs.

Espécies de HPAs	Número de anéis	Meia Vida (dias)
Naftaleno	2	14 – 320
Antraceno	3	~ 130
Fluoreno	3	37
Benzo(a)antraceno	4	1100
Pireno	4	238
Criseno	4	510
Benzo(a)pireno	5	> 1400

Fonte: (USEPA, 2000)

O grau de degradabilidade dos HPAs possibilita o acompanhamento evolutivo de derrames e eventos de poluição podendo ser utilizados como indicadores da contaminação por petróleo (GARCIA, 2005, YUNKER, 2002). Outra propriedade importante no estudo de substâncias orgânicas em matrizes ambientais é o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), que pode ser usado para inferir a tendência do composto em se adsorver as substâncias húmicas dessas matrizes. O logaritmo desse coeficiente é a forma mais usual de expressar tal propriedade e quanto maior o seu valor, mais hidrofóbica é a substância. Os HPAs, em particular, apresentam valores de $\log(K_{OW})$ acima de 1 (um), como pode ser visto na Tabela 5.3, indicando que devem ser encontrados primordialmente adsorvidos a matéria orgânica.

Tabela 5.3 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estudados.

Composto	Peso Molecular (μg/μmol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade (mg/L)	log K _{ow}	log K _{oc}
Naftaleno	128,17	80	218	30	3,4	3,11
Acenaftileno	152,20	92	265	3,93	4,07	1,4
Acenafteno	154,21	96	279	3,47	3,92	3,66
Fluoreno	166,22	116	293	1,98	4,18	3,86
Antraceno	178,12	216	340	7x10-2	4,6	4,15
Fenantreno	178,23	101	340	1,29	4,5	4,15
Pireno	202,26	149	360	1,4x10-1	5,18	4,58
Fluoranteno	202,26	111	-	2,6x10-1	5,22	4,58
Benzo(a)antraceno	228,29	158	400	1,4x10-2	5,61	5,3
Criseno	228,29	255	-	2x10-3	5,91	5,3
Benzo(a)pireno	252,31	179	496	3,8x10-3	6,5	6,74
Benzo(b)fluoranteno	252,32	167	-	1,2x10-3	6,12	5,74
Benzo(k)fluoranteno	252,32	217	480	5,5x10-4	6,84	5,74
Benzo(ghi)perileno	276,23	222	-	2,6x10-4	7,1	6,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,23	163	-	6,2x10-2	6,58	6,2
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	262	-	5,0x10-3	6,5	6,52

Nota: log K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água; log K_{oc} = coeficiente de partição octanol carbono.

Fonte: (PETROBRÁS, 2001).

As espécies de HPAs com um arranjo linear dos anéis aromáticos fusionados são normalmente menos solúveis que os compostos que possuem estruturas angulares ou pericondensadas, exemplificado pela baixa solubilidade do antraceno quando comparada à do fenantreno. As espécies com anéis aromáticos com substituições alquiladas possuem menor solubilidade em água, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação (ONUSKA, 1989; WITT, 1995).

Quanto maior a solubilidade dos HPAs em água sua biodisponibilidade cresce em proporção direta enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta a massa molecular dos compostos considerados (VEIGA, 2003).

5.3 FONTES DE EMISSÃO DOS HPAS

Podem ocorrer emissões naturais e antrópicas. As emissões naturais resumem-se praticamente a incêndios florestais de origens naturais, erupções vulcânicas (SERUTO et al., 2005) e sínteses biológicas (MEIRE et al., 2007). As emissões antrópicas constituem-se de processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis, tais como, queima de plantações de cana-de-açúcar antes da colheita (SANTOS, 2004) e emissões automotivas.

Dentre as emissões naturais temos:

5.3.1 Fontes Biológicas

Os HPAs são originados de processos diagenéticos de marcadores específicos (biossíntese). Esses compostos são ubíquos na natureza e suas vias de emissão são tanto naturais como antrópicas. Em regiões preservadas, as concentrações de HPAs biogênicos são mais pronunciadas e sua presença pode caracterizar processos de evolução de ecossistemas e/ou indicar ação antrópica.

A diagênese recente pode atuar durante o transporte ou deposição da matéria orgânica nos solos ou sedimentos (LAFLAMME; HITES, 1978). Alguns autores afirmam que os HPAs são sintetizados a partir de algas ou bactérias (KNORR; SCHENK, 1968), embora outros mostrem que as bactérias concentram HPAs, mas não os sintetizam (HITES et al., 1976). De uma maneira ou de outra, eles podem controlar certas etapas da diagênese da matéria orgânica durante a formação de compostos biogênicos (WAKEHAM et al, 1980).

Em regiões urbanizadas e/ou industrializadas, suas concentrações são bem mais baixas devido à influência de compostos caracterizados por processos de queima de combustíveis fósseis ou de lançamentos de efluentes (PEREIRA et al., 1999).

E emissões de caráter antrópico ocorrem através de:

5.3.2 Fontes Petrogênicas (HPAs de baixo peso molecular)

Os HPAs petrogênicos são caracterizados por apresentarem certo grau de alquilação na sua estrutura. Geralmente, a abundância de HPAs no petróleo diminui com o aumento do peso molecular (aumento do número de anéis aromáticos). Estes HPAs tendem a ser mais tóxicos para os organismos e estão mais biodisponíveis para a biota. Os petrogênicos são caracterizados pela toxicidade aguda para os organismos e estão associados à presença de petróleo no ambiente (WANG et al., 1999). De acordo com Yunker et al. (2002), os HPAs petrogênicos podem ser introduzidos em derrames acidentais de combustíveis fósseis, através de exploração, produção, transporte, tubulações, descarte de efluentes (industriais e urbanos) e escoamento de água superficial.

5.3.3 Fontes Pirolíticas (HPAs de alto peso molecular)

Os HPAs de origem pirolítica resultam da combustão incompleta da matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. São formados pela quebra ou rompimento do material orgânico em moléculas menores durante a pirólise e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados. Estão associados a processos envolvendo a queima de combustíveis fósseis e óleo bruto, envolvendo motores veiculares, caldeiras industriais, navios, etc, além da queima de biomassa (NEFF, 1979).

Estes HPAs são emitidos para a atmosfera na fase gasosa ou particulada e sua deposição é fortemente dependente das partições entre os compartimentos (LIMA, 2004). Os principais fatores que podem influenciar a partição incluem: pressão do HPA na fase vapor, quantidade de partícula fina na atmosfera, temperatura ambiente, níveis de HPAs (BAEK et al., 1991).

5.4 RAZÕES GEOQUÍMICAS DIAGNÓSTICAS

Diferentes estudos vêm utilizando razões de HPAs individuais com o intuito de identificar e calcular possíveis fontes de origem desses

contaminantes (BUDZINSKI et al. 1997, PAGE et al. 1999, READMAN et al. 2002). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto. HPAs com massa moleculares de 202 (pireno e fluoranteno) e 276 (benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3cd]pireno) são bons indicadores, por exemplo, na distinção entre fontes de origem petrogênicas vs. pirolíticas (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Caracterização de origens de HPAs através das razões entre compostos não alquilados.

Razões	Caracterização de origem		Referências
	Petrogênico	Pirolítico	
Naf/Fen	>>1	-	Stenhauer & Boelhm, 1992
Fl/(Fl+Fen)	<0,1	>0,1	Yunker et al., 2002
Fl/(Fl+Py)	<0,5	>0,5	Yunker et al., 2002
Ind/(Ind+Bghi)	<0,2	>0,5	Yunker et al., 2002
Ind/Bghi	>1	<1	Wasserman et al., 2001
Fl/Py	<1	>1	Sicre et al., 1987 e Baumard et al., 1998
Fen/Ant	>15	<10	Budzinski et al., 1997
BaA/Cri	≤0,4	<0,9	Gschwend & Hites, 1981

Abreviações - Fl: fluorateno; Py: pireno; Naf: naftaleno; Fen: fenantreno; Ind: Indeno(1,2,3cd)pireno; Bghi: benzo(g,h,i)perileno; Ant: antraceno; BaA: benzo(a)antraceno; Cri: criseno.

Por outro lado, massas moleculares de 228 (i.e. criseno e benzo[a]antraceno) e 278 (i.e. dibenzo[a,h]antraceno) apresentam baixa capacidade como indicadores de origem (BRITO et al. 2005). Bícigo et al. (2006), ao estudar o sistema estuarino de Santos e São Vicente (Santos, SP), verificaram uma elevada predominância de HPAs originários da combustão por

carvão (oriundos de atividade metalúrgica), óleo cru, diesel (i.e. refinaria e navegação) e da queima de biomassa proveniente da população do entorno.

Fernandes et al. (2002), também identificaram através de razões de HPAs individuais (benzo[g,h,i]perileno \ indeno[1,2,3cd]pireno) uma considerável contribuição emitida pelo tráfego automotivo. Benzo(g,h,i)perileno é reportado como um dos HPAs mais estável de sua classe. O mesmo é produzido principalmente por fontes móveis de origem, e a sua razão com indeno(1,2,3cd)pireno estima geralmente o aumento da exaustão automotora vs. possíveis fontes de origem estacionária (ODA et al. 1998).

5.5 HPAs NO AMBIENTE ESTUARINO

A introdução sistemática destes compostos orgânicos apolares, principalmente em estuários, pode afetar a qualidade da água e induzir a acumulação nas cadeias alimentares de vários níveis tróficos, causando, em longo prazo, mudanças na biota.

Os estuários são regiões de grande atividade biológica e zonas estratégicas em termos ambientais e sócio-econômicos. São zonas transicionais onde se processam importantes trocas de ordem física, química e sedimentar. Por estes motivos os estuários tornam-se ambientes aquáticos grandemente afetados pela contaminação e por conflitos ambientais causadores de muitos impactos negativos sobre sua função de grande produtor biológico e fornecedor de abrigo para muitas espécies de organismos (KENNISH, 1997).

A interação dos HPAs com outras moléculas orgânicas pode amplificar a persistência desses compostos no ambiente. No processo de pirólise, por exemplo, outros produtos como os carbonos de fuligem (*soot carbon*) são produzidos, formando aglomerados de HPAs condensados. Esses produtos apresentam alta afinidade por HPAs pirolíticos e permanecem sob uma forma estável no ambiente, direcionando de forma significativa processos, como a partição e a biodisponibilidade dos HPAs (NEFF, 1979).

5.6 HPAs NO SEDIMENTO

A distribuição dos hidrocarbonetos entre as fases aquosa e sólida na coluna de água é governada por diversos fatores, como a solubilidade dos compostos, as características físico-químicas da água (temperatura, pressão, salinidade, potencial redox e pH), a concentração e composição da matéria orgânica dissolvida e dos sólidos em suspensão, a taxa de sedimentação e os processos biológicos (WHITEHOUSE, 1984). O sedimento é o compartimento natural de deposição e acumulação de contaminantes orgânicos (UNEP, 1992).

Estudos de Solomons et al., (1986) e Baisch (1994) apontam o teor de carbono orgânico presente no sedimento como um fator importante na dinâmica, distribuição e permanência dos hidrocarbonetos na coluna de água. A determinação de carbono orgânico e da granulometria são dados importantes para a interpretação e determinação do acúmulo de hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo (IAEA, 1989). Quanto menor for a granulometria dos sedimentos maior será sua capacidade de retenção dos contaminantes juntamente com a matéria orgânica.

Os sedimentos podem apresentar uma grande variação textural, sendo constituídos habitualmente por partículas grosseiras, tal como o cascalho (4 – 64 mm) até partículas mais finas como a fração argila (< 4 µm). Contudo, apenas os sedimentos finos apresentam maior porosidade, fato que facilita o preenchimento pela água intersticial portadoras dos HPAs (ALMEIDA, 2003).

5.7 TOXICIDADE DOS HPAs

Os HPAs são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais. Algumas dessas substâncias podem ser consideradas precursoras de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (ONUSKA, 1989; KENNISH, 1997).

Os sedimentos estuarinos e marinhos podem atuar como uma fonte contínua de contaminação para as comunidades bióticas, pois as partículas recobertas por material orgânico, sulfetos e hidróxidos de ferro mantêm os

contaminantes orgânicos associados a sua superfície (KENNISH, 1997). Desta forma, os organismos aquáticos de espécies bentônicas e epibentônicas são as mais expostas aos contaminantes tanto de origem sedimentar, quanto aos adsorvidos nas partículas sedimentares, assim como aqueles dissolvidos na água intersticial.

Os HPAs podem apresentar diferentes efeitos nos organismos, dependendo das características de cada composto, tais como peso molecular, número de radicais metila na cadeia carbônica e estrutura espacial da molécula. Em geral, compostos de baixo peso molecular (com dois a três anéis aromáticos) têm uma toxicidade aguda significativa, principalmente com efeitos de narcose. Por serem mais solúveis, apresentam maior concentração na solução e estão mais biodisponíveis (ONUSKA, 1989).

Os HPAs com peso molecular mais alto (com quatro ou mais anéis aromáticos), entretanto, podem apresentar efeito carcinogênico. Esses compostos geralmente estão em baixas concentrações na solução, estando menos biodisponíveis. Apresentam menores toxicidades agudas e têm efeitos mais significativos para os organismos através da exposição crônica (KENNISH, 1992). Os diferentes compostos podem ter potencial carcinogênico diferenciado, pois há relação entre a estrutura molecular dos HPAs e o mecanismo de carcinogênese.

Para os humanos, os HPAs conferem riscos à saúde, principalmente em exposições crônicas e/ou ocupacionais. Alguns dos HPAs conferem risco de câncer e são classificados como perigosos (Tabela 5.5). A ingestão de HPAs por seres humanos ocorre por diversas vias, tais como inalação de ar contaminado; ingestão de água, solo, poeira e alimentos contaminados e por contato através da pele (IPCS, 1988).

Tabela 5.5 - Classificação dos níveis de carcinogenicidade dos HPAs.

HPA	IARC	USEPA	ABNT
Fluoreno	3	P	NM
Fenantreno	3	P	NM
Antraceno	3	P	NM
Metilfenantrenos+Metilantracenos	3	P	NM
Pireno	3	P	NM
Fluoranteno	3	P	CP
Benzo[a]antraceno	2A	P	CP
Criseno	3	P	CP
Benzo[b]fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[k]fluoranteno	2B	P	NM
Benzo[e]pireno	3	P	NM
Benzo[a]pireno	2A	P	CP
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P	CP
Benzo[g,h,i]perileno	3	P	NM

Denominações utilizadas pela IARC: 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais); 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais); 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos. Denominação utilizadas pela US EPA: P = HPA de controle prioritário. Denominações utilizadas pela ABNT: CP = Confere periculosidade; NM = Não mencionado.

Os HPAs são prontamente metabolizados no organismo dos animais, principalmente no fígado, pelo sistema enzimático *mixed function oxygenase* (MFO) (KLUMPP et al., 2002). Esses sistemas enzimáticos foram identificados nos mamíferos e sistemas similares foram encontrados em diversos animais aquáticos (ONUSKA, 1989). Já outros grupos de organismos possuem atividade baixa ou não detectável das enzimas do sistema MFO, tais como moluscos, bivalves e equinodermos (KENNISH, 1992). Essas enzimas funcionam na oxidação primária dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, transformando-os em metabólitos mais hidrossolúveis, que desse modo são mais facilmente eliminados pelo organismo. Os metabólitos têm a toxicidade aumentada em relação ao composto inicial e, atualmente, são atribuídas a eles as propriedades carcinogênicas dos HPAs (RUBIN, 2001).

Devido à sua rápida metabolização, os HPAs não apresentam altos fatores de bioacumulação, cerca de 2 a 3 vezes, em relação à concentração

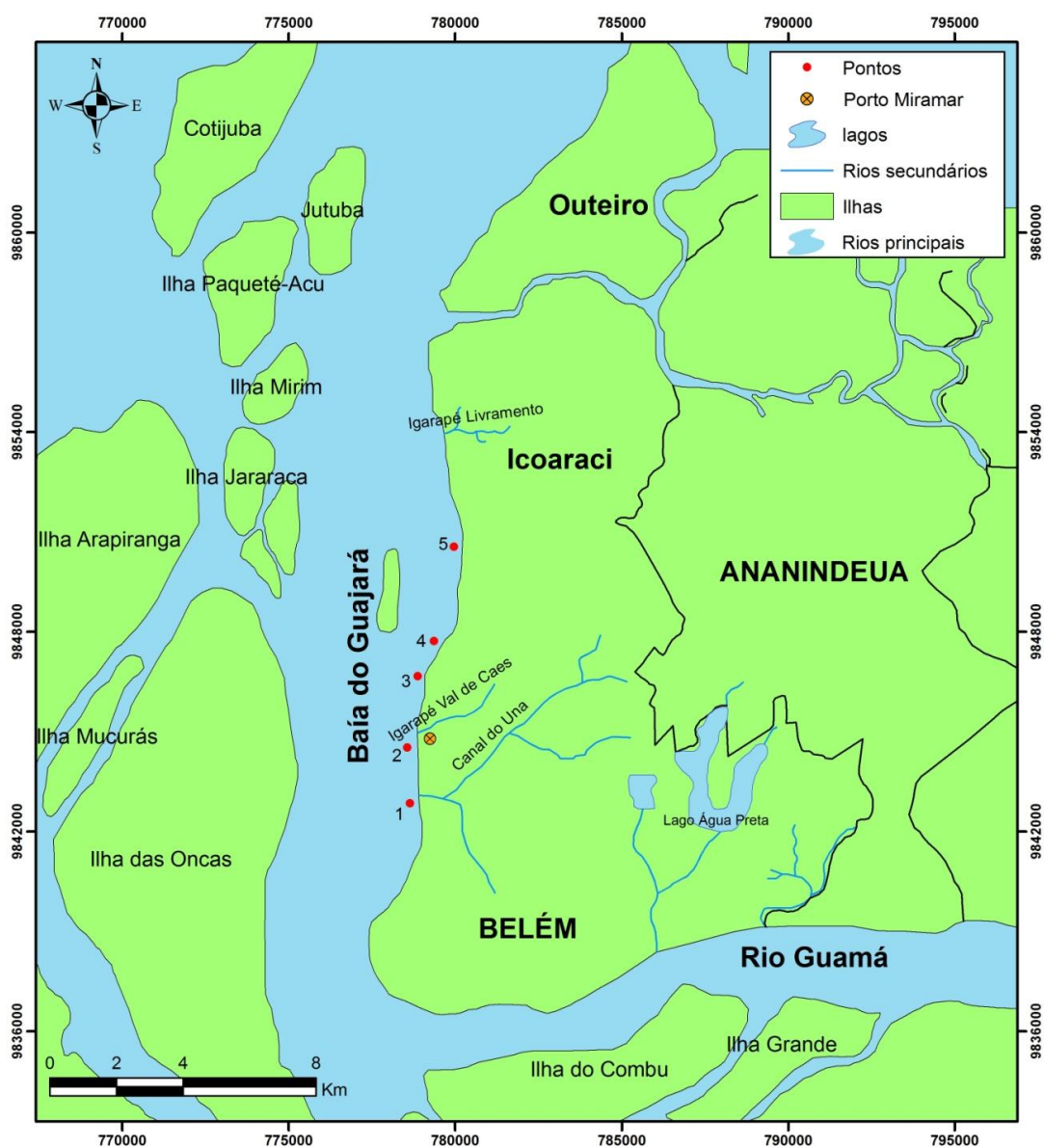
observada nos sedimentos (BAUMARD et al., 1999). No entanto, o fator de acumulação dos HPAs nos organismos em relação à concentração na água é da ordem de centenas a milhares de vezes, devido à baixa solubilidade em água desses compostos (ONUSKA, 1989).

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 PROCEDIMENTO DE COLETA E PRESERVAÇÃO

Os sedimentos de fundo foram coletados em cinco pontos de amostragem. A coleta foi realizada no dia 27 do mês julho de 2011 e utilizou-se uma embarcação de médio porte. O critério utilizado foi a área de maior influencia do porto de Miramar, com equidistância entre os pontos quando possível (Figura 6.1).

Figura 6.1 – Mapa de localização dos pontos de coleta.



Fonte: (Modificado do Google Earth, 2011).

A Tabela 6.1 apresenta as coordenadas geográficas dos pontos amostrados, que foram obtidas com auxílio de um receptor de GPS (Global Positioning System) modelo GPS GARMIN's® III Plus TM.

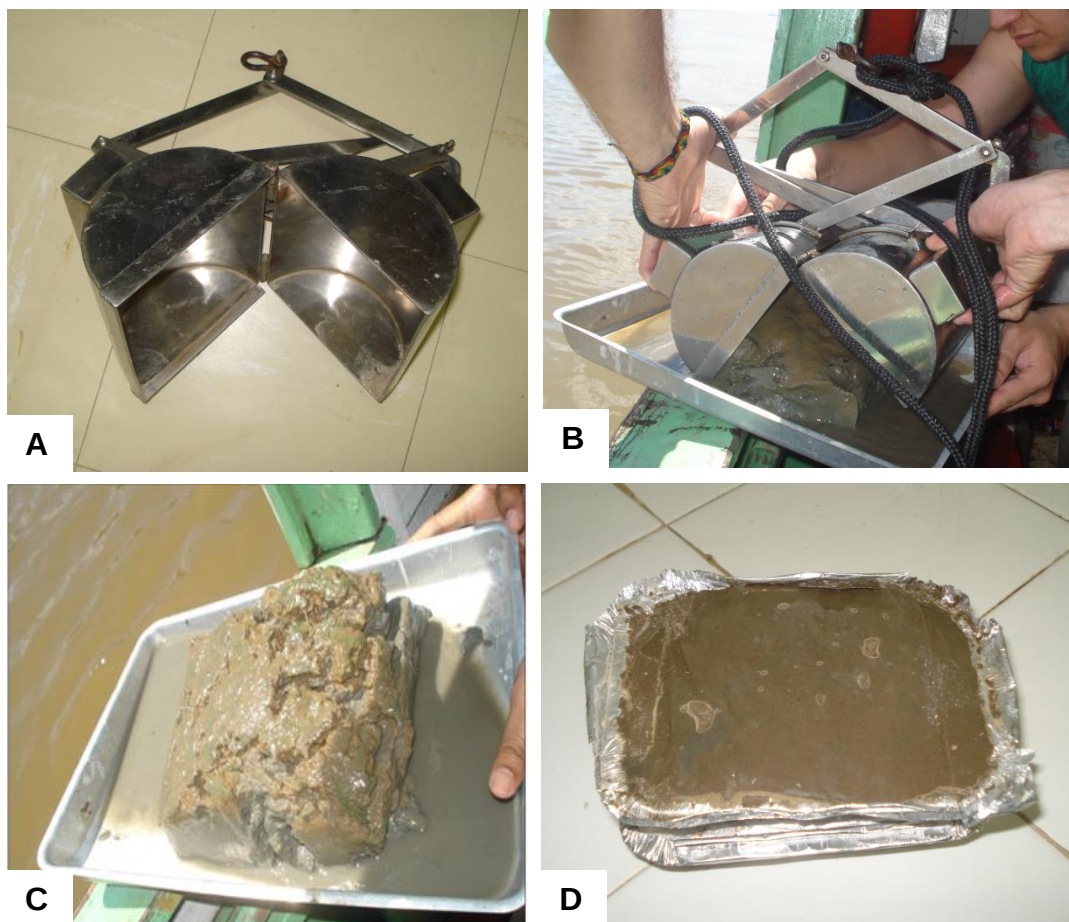
Tabela 6.1 - Coordenadas geográfica dos pontos de coleta.

Ponto	Latitude	Longitude
1	1° 25' 20.5''	48° 29' 68.8''
2	1° 24' 35.5''	48° 29' 40.3''
3	1° 23' 09.8''	48° 29' 51.5''
4	1° 22' 68.0''	48° 29' 27.0''
5	1° 21' 06.1''	48° 28' 98.3''

Para a coleta dos sedimentos foi utilizado um amostrador de fundo do tipo Petersen em aço inox. Durante a coleta de campo as amostras foram colocadas em bandeja de alumínio e a porção mais superficial foi retirada com uma espátula inox e acondicionada em recipientes de alumínio identificados (Figura 6.2). Uma parte da cada amostra foi separada para liofilização e outra parte foi então mantida a baixa temperatura até a chegada ao laboratório, onde foram conservadas em freezer (4°C).

Para o processo de extração dos HPAs foi retirado, em todas as amostras, aproximadamente 100 g da porção mais superficial do sedimento. Descartando-se o material em contato com o amostrador.

Figura 6.2 - Amostrador tipo Petersen (A); processo de coleta de sedimento de fundo da baía do Guajará (B); amostragem do sedimento (C); conservação do sedimento (D).



Fotos: Silvana Veloso, (2011).

A pesagem dos sedimentos foi realizada em balança digital Sartorius modelo BP221S (Laboratório de Análises Química do Instituto de Geociências). A liofilização das amostras fora, realizadas no Laboratório de Química Orgânica da Faculdade de Química da UFPA.

6.2 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As análises de carbono orgânico total (COT) nas amostras foram realizadas no laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará de acordo como método de Strickland & Parsons (1972) e modificado por Gaudette et al. (1974), conforme descrito abaixo.

Pesou-se 0,3 g de sedimento seco à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução oxidante de dicromato de potássio, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Em seguida a solução foi aquecida a 100 °C em chapa aquecedora durante 30 minutos. Depois de resfriada, a solução foi diluída a aproximadamente 200 mL com água deionizada, sendo adicionado o indicador difenilamina. A solução foi então titulada com sulfato ferroso amoniacal. A titulação mede a quantidade de Cr que não foi reduzida pela matéria orgânica. As análises foram feitas em duplicatas tomando-se a média como valor final. Os resultados são apresentados em porcentagem (%) de carbono orgânico por peso seco de sedimento.

6.3 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS DOS SEDIMENTOS

As análises granulométricas das amostras foram realizadas no laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, pela metodologia proposta do Suguio (1973), conforme descrito a seguir.

Inicialmente as amostras de sedimento foram desagregadas em gral (almofariz) e pistão de ágata. Em seguida foram pesados 20 g de cada amostra, que foram colocados em um Becker com 100 ml de água destilada. Cada amostra foi então submetida a um banho de ultrassom (dez vezes com duração de 4 minutos) e peneirada a úmido, utilizando uma peneira de aço inox com 0,062 mm (250 mesh) de abertura de malhas. Esse procedimento foi escolhido para separar a fração fina (silte+argila) da fração areia fina já que o sedimento apresentava uma textura essencialmente lamosa.

A separação da fração silte foi realizada por centrifugação (1.000 rotações/min.) durante 2 minutos, a fração argila por centrifugação (2.000 rotações/min) por 10 minutos, sendo que em algumas amostras utilizou-se uma solução de pirofosfato de sódio para evitar a floculação das argilas. Para retirar o excesso de pirofosfato de sódio, as amostras foram três vezes lavadas e centrifugadas. Ao final, as amostras foram levadas para a estufa a 80°C e pesadas.

A análise granulométrica por vibração foi feita no laboratório de sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, onde a amostra total foi colocada no peneirador (Produtest) por dez minutos, sendo utilizado as peneiras de 0,250 mm (60 mesh), 0,125 mm (115 mesh), 0,062 mm (250 mesh) e o fundo; para obter a separação da fração areia média, areia fina, silte mais argila.

O percentual de argila e silte na fração inferior a 62 μm foram determinados com auxílio de um Granulômetro a Laser do Laboratório LAMIGA (Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações) todos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA).

6.4 ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises por difração de raios X foram realizadas no laboratório de Difração e Raios-X do Instituto de Geociências. Os minerais presentes nos sedimentos foram determinados por Difração de Raios-X, método do pó, (DRXP) em amostra total.

Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å). A aquisição de dados dos registros foi obtida com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1^a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, versão 2.1b, também da PANalytical. Os registros foram realizados no intervalo de 5 a 75° 2 θ .

Para a caracterização mineralógica da fração argila das amostras, foram realizadas análises em lâminas orientadas que passaram por tratamentos segundo a metodologia proposta por Reynolds & Moore (1992).

6.5 MATERIAIS E REAGENTES

Em todos os experimentos, incluindo limpeza do material, foram utilizados solventes (acetona, metanol, acetonitrila, hexano) grau CLAE de pureza e água ultra pura (Sistema Millipore Direct 3). Os padrões dos HPAs foram obtidos na empresa Sigma – Aldrich (USA), apresentam 99,5% - 99,9% de pureza.

Para evitar contaminação das amostras, o que pode levar a falsos resultados, todos os materiais utilizados nas determinações analíticas, foram submetidos a lavagem com detergente alcalino (Extran – Merck), água corrente, água ultra pura, acetona e levados a mufla a 400 °C, com exceção do material volumétrico, que foi seco à temperatura ambiente. A draga de Petersen foi lavada com detergente, água corrente e solvente (norma ISO 17.025).

Todas as rotinas de preparação e extração dos HPAs foram baseadas no protocolo analítico proposto por EPA – SW 846 e na descrição elaborada por Martins (2005). As soluções analíticas (padrões de calibração) foram preparados a partir da diluição do padrão Mix de 16 HPAs de 2.000 µg/mL em Benzeno:DCM na proporção 1:1 v/v., obtido da Sigma – Aldrich (USA). Foi preparada uma solução analítica de trabalho de 10 µg/mL e a partir desse padrão foram preparados dois conjuntos de padrões de calibração: 1) 0,01 µg/mL; 0,02 µg/mL; 0,03 µg/mL; 0,04 µg/mL; 0,06 µg/mL; 0,08 µg/mL; 2) 0,1 µg/mL; 0,2 µg/mL; 0,3 µg/mL; 0,4 µg/mL; 0,6 µg/mL; 0,8 µg/mL e 1 µg/mL. A partir do preparo dessas soluções de calibração, foi inserida uma curva de calibração para determinação de HPAs no software do cromatógrafo de alta eficiência para que se pudesse avaliar a recuperação dos analitos.

6.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE HPAs NOS SEDIMENTOS

Os procedimentos utilizados para a extração dos HPAs seguiram as recomendações do método aplicado para extração de sólido por ultrassom dos compostos orgânicos, como base, os métodos da USEPA 8310. Este

procedimento é aplicável a amostras de baixa concentração, em que se espera encontrar menos que 20 mg/kg de analitos. A recuperação do método de extração foi determinada comparando-se o cromatograma da mistura de HPAs no sedimento dopado com solução padrão com o cromatograma do padrão na respectiva concentração, ambos submetidos aos mesmos procedimentos de extração.

Para isto foram pesadas 2 g de amostras *in natura* e colocadas em um becker de 50 ml. Em seguida utilizando uma micropipeta, a amostra foi contaminada com 200 µL de um padrão mix de HPAs. Finalmente, foram adicionados 20 ml de uma mistura de hexano-acetona (50%:50%). O frasco foi fechado e levado ao ultrassom por 15 min. O sobrenadante foi filtrado em um filtro de seringa de nylon de 0,45µ e 17 mm de diâmetro. A amostra filtrada foi colocada em um vial âmbar de 2 ml e analisado por CLAE.

6.7 ANÁLISES DE HPAS POR CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A determinação dos HPAs foi feita por CLAE, utilizando-se um cromatógrafo da marca Shimadzu, com detector UV-Vis, modelo SPD-10A VP, e fluorescência, modelo RF-10A, utilizando uma coluna C-18 (250 x 4,6 mm SS, Wakosil II 5C18AR 5 mm, SGE). A acetonitrila e a água deionizada foram usadas como eluentes na vazão de 1,8 mL min⁻¹. O gradiente de eluição foi de 0-9,6 min: acetonitrila-(25-75%) água, 9,6-20 min: 100% acetonitrila. A temperatura da coluna foi mantida a 25 °C. O comprimento de onda de excitação/emissão na fluorescência foi fixado em: 280/320 nm a 0,01 min; 240/398 nm a 9,6 min, 300/466 nm a 18,10 min , 240/398 nm a 19,8 min até 20 min. Quando a determinação foi feita por UV-Vis, o comprimento de onda foi fixado em 254 nm. As análises dos HPAs por CLAE foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental da Universidade de São Paulo (USP).

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os subitens a seguir apresentam os resultados e as discussões da análise granulométrica, mineralógica, da Σ -HPAs totais e dos pesos moleculares, para as amostras de sedimento de fundo da área estudada. Os resultados para todos os pontos se encontram em Anexos.

7.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRIA DOS SEDIMENTOS

Os resultados das análises granulométricas realizadas nos sedimentos coletados na margem da baía do Guajará são apresentados na Tabela 7.1.

A caracterização granulométrica é uma ferramenta importante para estudos de contaminação, já que o tamanho das partículas influencia nos processos de sorção de contaminantes. Quanto menor a partícula, maior sua área superficial e maior a capacidade de sorção dos HPAs.

Tabela 7.1 – Análise granulométrica das amostras de sedimentos da orla da baía de Guajará, próximo ao terminal de Miramar. Em destaque (negrito) os maiores valores em porcentagem.

Ponto	%Areia	%Silte	%Argila	%Finos
1	35,5	58,84	5,65	64,49
2	28,4	60,82	10,77	71,59
3	25,03	66,87	8,1	74,97
4	30,23	59,21	10,54	69,75
5	19,81	74,30	5,86	80,16
Média	21,74	64,00	8,18	72,19

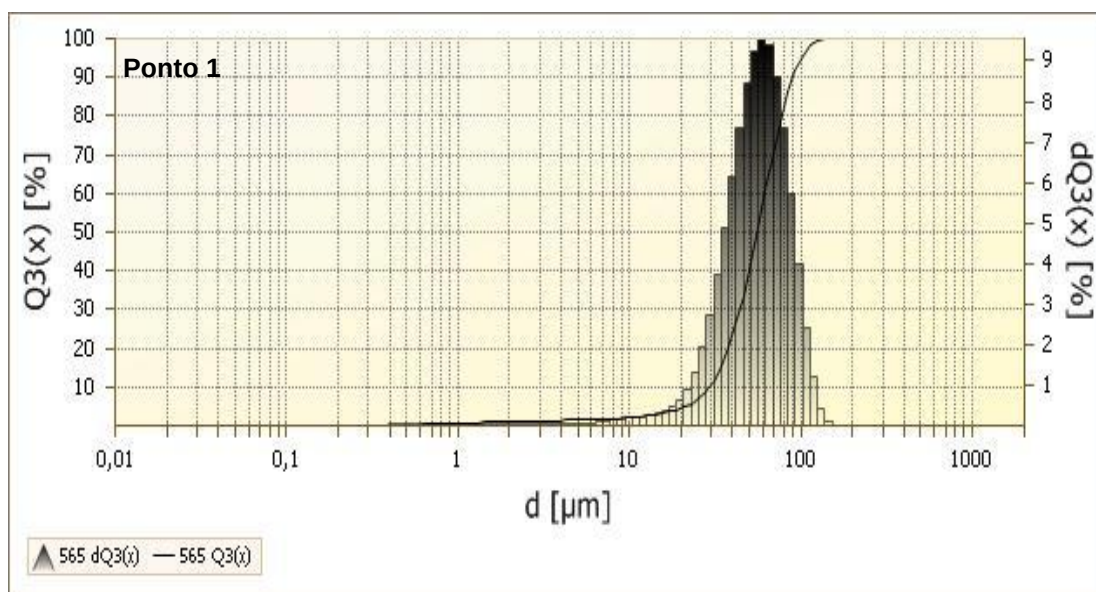
De acordo com a tabela, os teores de finos (%silte + %argila) variam entre 64,49% (Ponto 1) e 80,16% (Ponto 5), com média de 72,19%. Os resultados apresentam poucas variações. A predominância de partículas finas se deve ao ambiente sedimentar amostrado, nas margens da baía deposita-se normalmente sedimentos finos, já que se trata de áreas mais abrigadas da

ação de retrabalhamento pelas correntes que atuam principalmente na porção central da baía do Guajará.

Portanto, os sedimentos depositados próximos ao porto de Miramar são compostos predominantemente da fração silte (Tabela 7.1). Os resultados obtidos podem ser visualizados no ANEXO A.

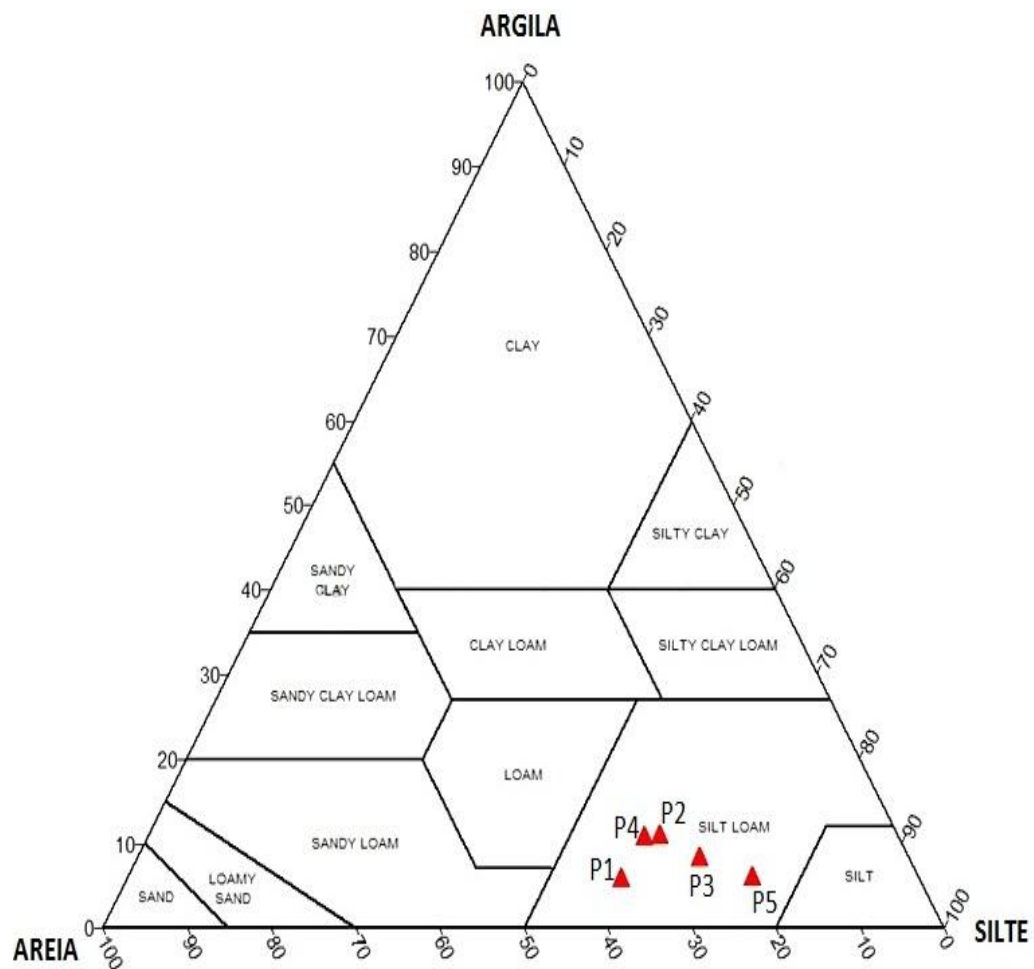
A distribuição granulométrica observada nas amostras é bastante similar, o histograma abaixo é um exemplo, nele se observa uma leve assimetria, com uma calda para o lado das frações mais finas (Figura 7.1). Os Pontos 1, 3 e 5 apresentam uma menor distribuição das frações granulométricas, bastante semelhantes entre si.

Figura 7.1 – Histograma e curva acumulativa do Ponto 1, ilustrando a distribuição granulométrica predominante das amostras analisadas no granulômetro a laser.



A média das frações granulométricas, areia (21,74%), argila (8,18%) e a fração dominante silte (64,00%), são confirmadas pelo Diagrama Triangular de Classes Texturais de Flemming (2000), nos quais os cinco pontos foram plotados e todas as amostras de sedimentos foram classificadas como Silte loam (Figura 7.2).

Figura 7.2 – Diagrama Triangular de Classes Texturais. As subdivisões baseiam-se nas porcentagens de areia/silte/argila.



Fonte: (FLEMMING, 2000).

7.2 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Os resultados de percentual de carbono orgânico total (%COT) nas amostras de sedimento da orla da Baía de Guajará, Porto de Miramar, mostram que os conteúdos de carbono nos sedimentos estudados variaram entre 0,15% (Ponto 1) e 1,74% (Ponto 5), com média de 0,70%. O ponto que mostrou o maior valor de COT foi o de número 5 com 1,74% (Tabela 7.2).

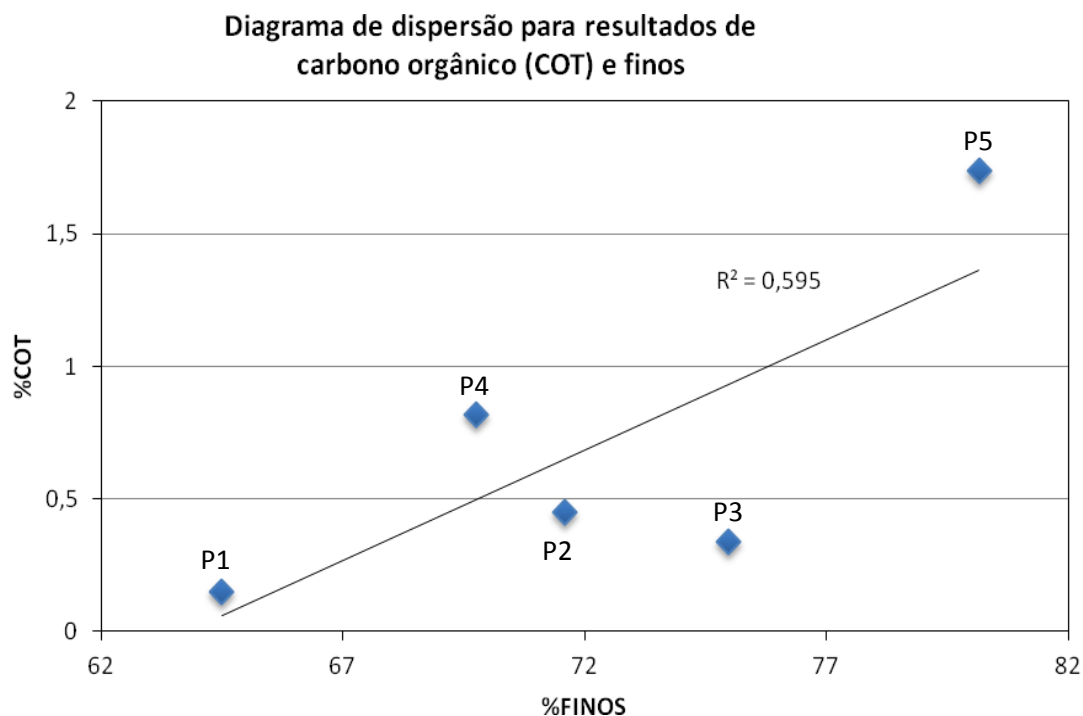
Tabela 7.2 – Porcentagem de carbono orgânico total nas amostras da baía do Guajará próximo ao terminal de Miramar.

Ponto	COT (%-Peso)
1	0,15
2	0,45
3	0,34
4	0,82
5	1,74
<i>Média</i>	<i>0,70</i>

Os valores de COT encontrado neste trabalho, quando comparados com estudos anteriores, apresentaram variações mínimas. A granulometria analisada contribuiu para estes valores. Nas amostras estudadas, as amostras mais arenosas foram aquelas que apresentaram os menores valores de COT (0,15%), enquanto que as mais argilosas foram aquelas que apresentaram a maior quantidade de COT (1,74%).

O conteúdo de sedimentos finos da baía do Guajará apresenta correlação positiva com o carbono orgânico. O coeficiente de correlação (R) determinado foi de 0,77 ($R^2=0,59$). Esse comportamento é esperado para os sedimentos onde o teor de carbono apresenta um leve aumento em amostras com maior quantidade de finos (Figura 7.3).

Figura 7.3 – Diagrama de dispersão com linha de tendência para os resultados de COT na fração fina versus teor de finos no sedimento da margem da baía do Guajará, Porto de Miramar.

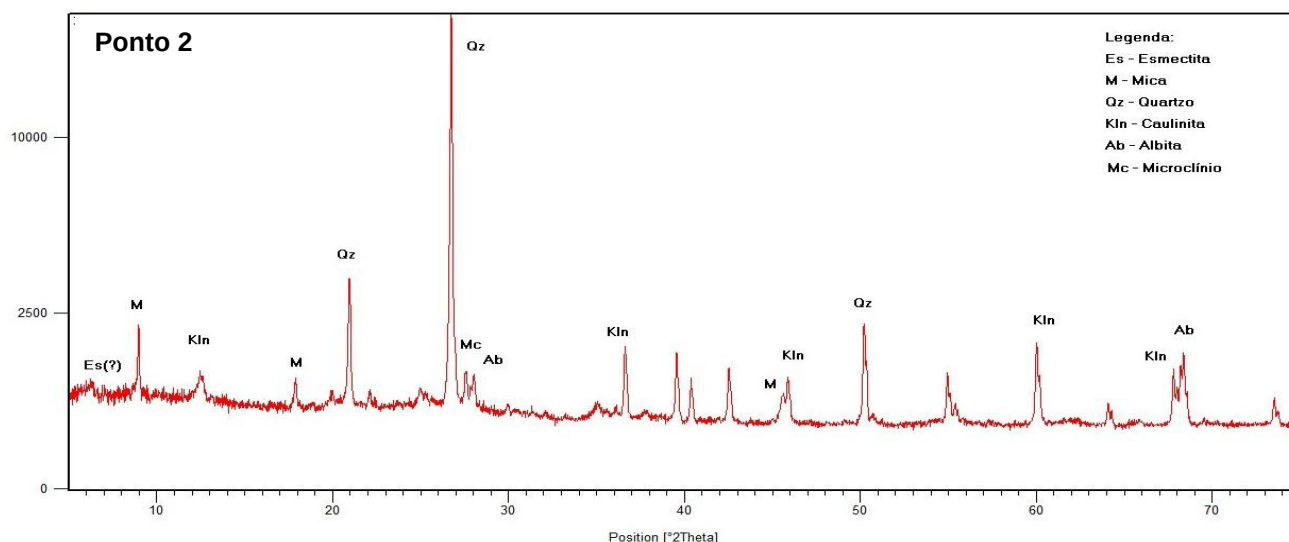


Para a região da Baía do Guajará, o COT não é um fator que influencia a distribuição de concentrações de HPAs. Porém, a quantidade de argila tem ótima correlação com a quantidade de HPAs, confirmando que o tamanho das partículas influencia nos processos de absorção de contaminantes, pois nas amostras com maiores porcentagem de argila foram encontradas as maiores concentrações de HPAs totais.

7.3 ANÁLISE MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS

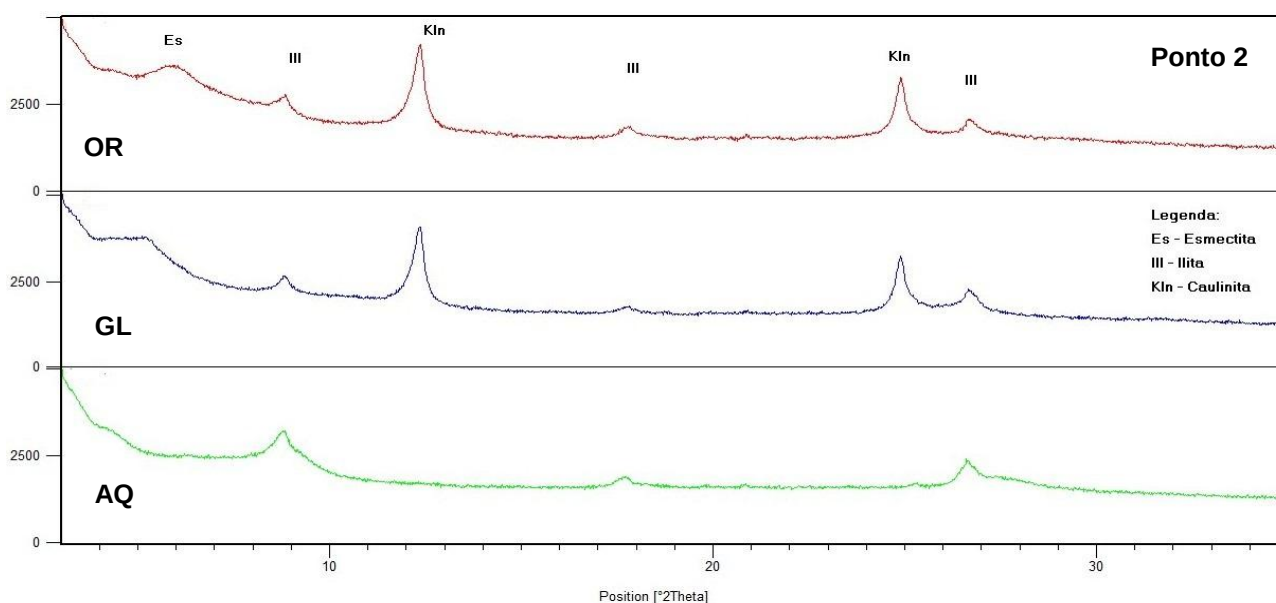
A composição mineralógica dos sedimentos nos cinco pontos coletados, de uma forma geral, mostra características semelhantes, apresentando à seguinte paragénese mineral: quartzo, mica, caulinita, esmectita, microclínio e albita (Figura 7.4). A análise mineralógica realizada para todos os pontos pode ser visualizada no ANEXO B.

Figura 7.4 – Difratoograma (ponto 2) representativo das amostras de sedimento da margem da baía do Guajará.



Os argilominerais encontrados foram caulinita, illita, esmeralda. Algumas amostras indicaram a possível presença do mineral interestratificado e illita-esmeralda, contudo, a presença desse mineral precisa ser mais bem investigada e foge ao escopo desse trabalho (Figura 7.5).

Figura 7.5 – Difratoograma (ponto 2) representativo da fração argila, no sedimento encontrado na margem da Baía do Guajará.



7.4 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

O resultado das análises para os 16 HPAs aqui estudados estão apresentados na Tabela 7.3. Individualmente o HPA que apresentou o maior valor foi o acenaftileno (755 ng.g^{-1}) e o menor teor encontrado foi de pireno (41 ng.g^{-1}). O ponto 2 foi aquele que apresentou o maior teor da Σ -HPAs (2.454 ng.g^{-1}) e o menor valor foi observado no Ponto 1 (533 ng.g^{-1}).

Tabela 7.3 - Resultados analíticos para HPAs em amostras de sedimento da margem da baía do Guajará, Belém (PA). Valores em ng.g^{-1} .

Composto	P1	P2	P3	P4	P5
Naftaleno	225	272	341	454	244
Acenaftileno	<i>n.d.</i>	755	<i>n.d.</i>	401	<i>n.d.</i>
Acenafteno	86	230	200	320	85
Fluoreno	<i>n.d.</i>	243	<i>n.d.</i>	135	<i>n.d.</i>
Antraceno	<i>n.d.</i>	486	<i>n.d.</i>	387	<i>n.d.</i>
Fenatreno	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Fluorateno	44	<i>n.d.</i>	51	<i>n.d.</i>	51
Pireno	43	60	41	155	41
Benzo(a)antraceno	<i>n.d.</i>	79	<i>n.d.</i>	133	<i>n.d.</i>
Criseno	38	81	44	<i>n.d.</i>	39
Benzo(k)fluorateno	50	132	49	<i>n.d.</i>	98
Benzo(a)pireno	<i>n.d.</i>	54	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Dibenzo(a,h)antraceno	<i>n.d.</i>	62	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Benzo(g,h,i)perileno	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Indeno(1,2,3cd)pireno	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Benzo(b)fluorateno	47	<i>n.d.</i>	176	199	176
HPA Totais	533	2.454	902	2.184	734
HPAs Leves Totais	311	1.986	541	1.697	329
HPAs Pesados Totais	222	468	361	487	405

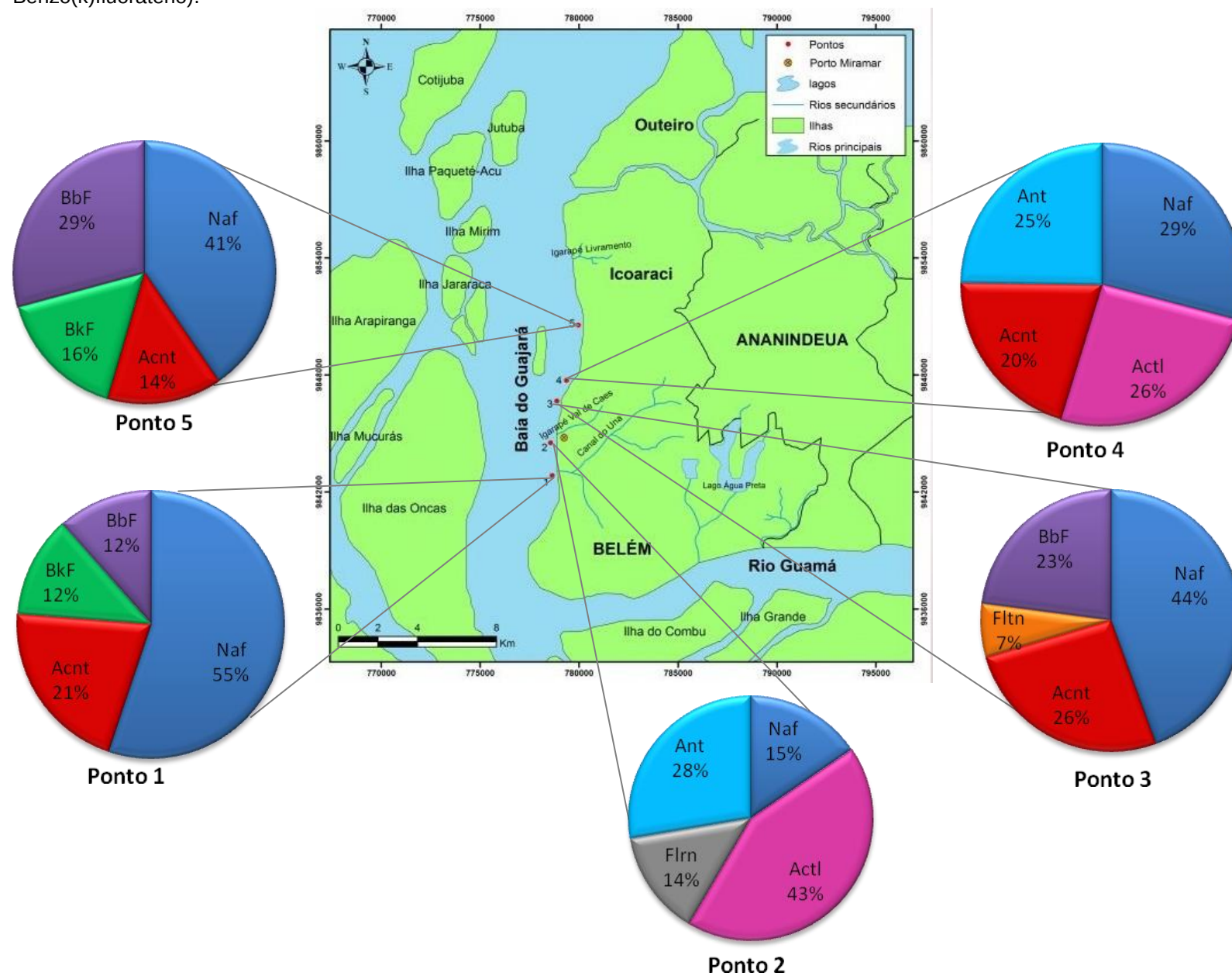
Legenda: *n.d.*: não detectado

Observa-se na Tabela 7.3 que todos os pontos apresentam teores maiores de HPAs leves, em relação aos HPAs pesados, com exceção do ponto

5, que está mais distante do Porto de Miramar. Entre os 16 HPAs estudados foram encontrados apenas 13, distribuídos entre os pontos amostrados. Os compostos que apresentaram as maiores concentrações foram o acenaftileno que obteve 755 ng.g^{-1} (ponto 2), seguido pelo antraceno com cerca de 486 ng.g^{-1} (ponto 2) e o naftaleno 454 ng.g^{-1} (ponto 4).

Em relação à porcentagem dos compostos individuais mais abundantes nos cinco pontos, foi observado no ponto 2 a predominância de acenaftileno e nos pontos 1, 3, 4 e 5 o naftaleno, benzo(b)fluoreno e benzo(k)fluoreno apresentam as maiores concentrações, como pode ser visto na Figura 7.6.

Figura 7.6 – Distribuição das maiores concentrações de HPAs nos sedimentos da margem da Baía do Guajará (Abreviações - Naf: Naftaleno; Acnt: Acenafteno; Actl:Acenaftileno; Ant: Antraceno; Flrn: Fluoreno; Fltn: Fluoratenos; BbF: Benzo(b)fluoratenos; BkF: Benzo(k)fluoratenos).

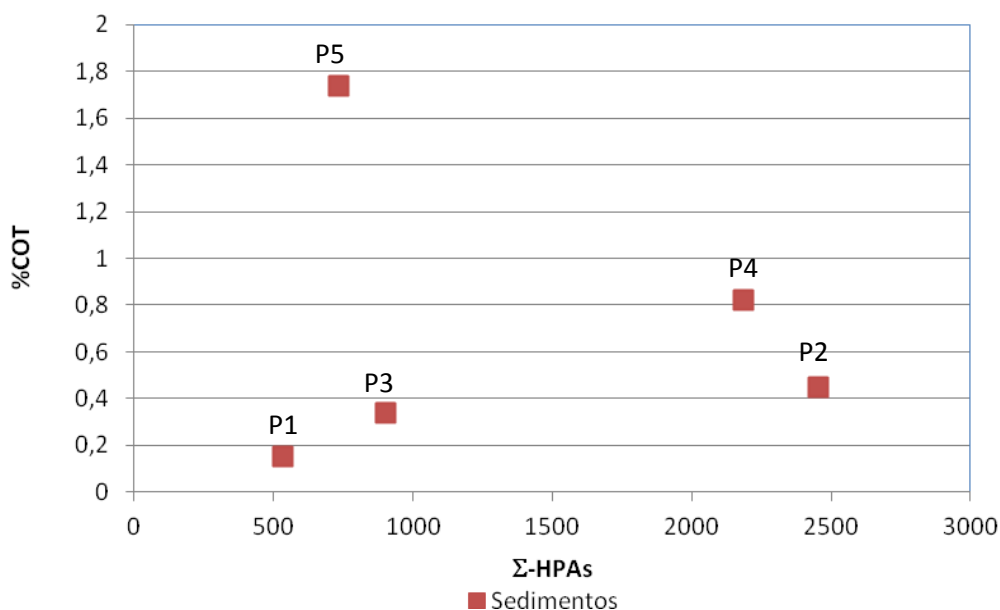


7.5 DISTRIBUIÇÃO DOS HPAS NOS SEDIMENTOS

Quando se observa a distribuição dos HPAs nos sedimentos da orla de Belém, verifica-se que há uma maior concentração nas amostras de fração granulométrica mais fina (argilas). A matéria orgânica aparentemente não influencia na concentração dos HPAs nos sedimentos estudados. Nos pontos 2 e 4 onde foram determinados os maiores valor de Σ -HPAs 2.454 e 2.184 ng.g^{-1} , respectivamente, os sedimentos são caracterizados por possuírem a maior proporção de argila e as menores porcentagens de COT.

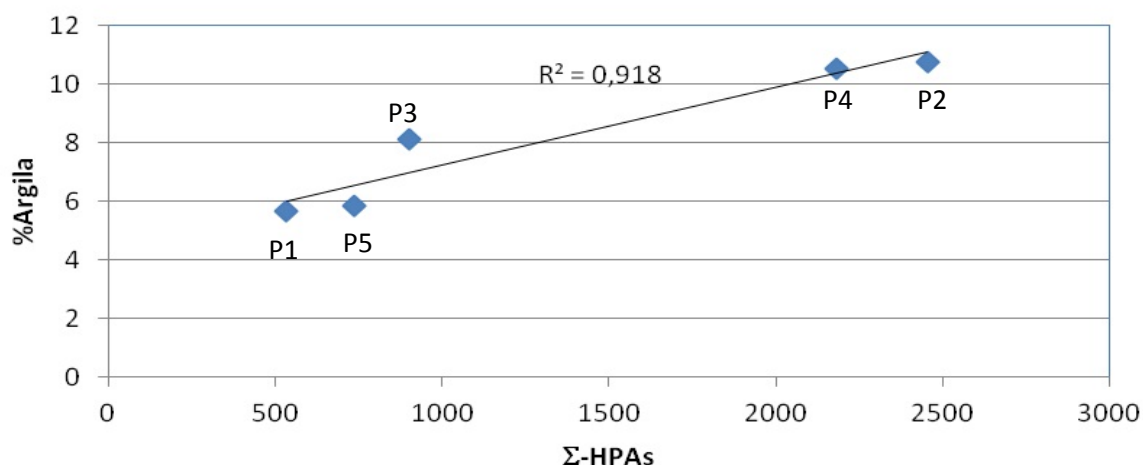
Nos sedimentos que apresentaram uma maior quantidade da fração arenosa (ponto 1) observou-se as menores concentrações de Σ -HPAs (533 ng.g^{-1}) e também apresentou o menor valor de COT. Na maioria das amostras estudadas tem-se claramente a mesma relação entre %-finos, %-COT e Σ -HPAs, confirmando que o tamanho dos grãos, neste caso, é mais importante do que conteúdo de matéria orgânica para a acumulação de hidrocarbonetos em sedimentos. Notou-se nos resultados encontrados que o aumento Σ -HPAs não acompanha os valores de COT, como pode ser observado na Figura 7.7.

Figura 7.7 - Diagrama de dispersão para resultados de COT e Σ -HPAs mostrando ausência de correlação entre as duas variáveis.



A distribuição dos HPAs possui uma forte correlação com a fração argila (Figura 7.8), pois os maiores valores de Σ -HPAs (2.454 e 2.184 ng.g^{-1}) estão localizados nos pontos que apresentam uma maior %-Argila. O coeficiente de correlação (R) determinado foi de 0,95 ($R^2=0,91$).

Figura 7.8 – Diagrama de dispersão para resultados de %-Argila e Σ -HPAs.



A diferença encontrada na distribuição superficial dos HPAs na margem da baía do Guajará comprova que a adsorção de HPAs pode estar associada à fração argila.

7.6 DISTRIBUIÇÃO DO SOMATÓRIO DOS HPAS (Σ -16HPAS)

Na distribuição da somatória dos HPAs, níveis extremos foram observados em alguns pontos deste estudo. O ponto 1, apresentou o menor teor, com Σ -HPAs de 533 ng.g^{-1} . Ele está localizado próximo ao canal do Una e possui, portanto, uma maior influência do esgoto doméstico lançado na baía. Os pontos 3 e 5, apresentaram valores de Σ -HPAs igual a 902 e 732 ng.g^{-1} , respectivamente. Estes pontos estão localizados próximos a canais menores e também podem estar sofrendo contaminação pela influência de esgoto doméstico.

O ponto 2, foi aquele que apresentou o maior teor a Σ -HPAs (2.454 ng.g^{-1}), localizado no Porto de Miramar. Nesse ponto observaram-se as

concentrações mais críticas, pois é influenciado principalmente pelas atividades portuárias.

No ponto 4 foi observado o segundo maior teor da Σ -HPAs (2.184 ng.g⁻¹). Esse ponto provavelmente está sofrendo a influência da região portuária em que se localiza.

Os resultados dos HPAs encontrados na orla de Belém quando comparados a outras áreas de regiões industrializadas e portuárias apresenta valores preocupantes já que a concentração de HPAs próximo ao porto de Miramar é elevada quando comparada com outras regiões críticas de diversas áreas do Brasil (Tabela 7.4).

Tabela 7.4 – Faixas de concentração de HPAs em sedimento de diversas regiões do Brasil.

REGIÕES	HPAs Analisados	Concentração (ng.g⁻¹)	Referências
Região Urbana de Belém, Pará	42	5,4 – 312,3	Lima, 2009
Região Industrial de Barcarena, Pará	42	1,1 – 33.260	Lima, 2009
Canal de Santana, Amapá	42	4,8 – 258	Lima, 2009
Porto de Miramar, Belém	16	533 – 2.454	Este trabalho
Estuário de Santos	23	22,6 – 68.130	Bicego et al., 2006
Estuário de São Vicente	23	80 – 42.390	Nishigma et al., 2001
Complexo Industrial de Cubatão	12	79,6 – 15.389	Medeiros e Bicego, 2004
Lagoa dos Patos	29	39 – 11.780	Medeiros et al., 2005
Solos da região Amazônica	17	15 – 397	Wilcke, et al., 2003
Várzea da região Amazônica	17	13 – 58	Wilcke et al., 2003
Igapó da região Amazônica	17	13 – 14	Wilcke et al., 2003

De acordo com a tabela acima, pode-se observar que os resultados para a Σ -HPAs na região do Porto de Miramar são mais baixos se comparados com outras regiões portuárias no Brasil, entretanto, são elevados quando

comparados a outras áreas, como por exemplo, o Canal de Santana no Amapá. Entretanto, tal característica pode estar relacionada com as diluições das cargas orgânicas pela elevada hidrodinâmica, pluviosidade e volume de água da região.

No entanto, se comparado com os resultados encontrados por Lima (2009), para a orla de Belém, a quantidade de HPAs totais é encontrada neste trabalho é bem superior, o que sugere um aumento da contaminação durante os anos de 2009 a 2012.

Notar et al., (2001), caracterizam um sedimento contaminado quando a Σ -HPAs atinge valores superiores a $500,0 \text{ ng.g}^{-1}$. Se levarmos em consideração este critério, os resultados aqui encontrados estão acima dos limites de contaminação e indicam que a região do Porto de Miramar está contaminada por HPAs.

7.7 DISTRIBUIÇÃO DOS HPAS SEGUNDO SEUS PESOS MOLECULARES

Outra forma de avaliação da contaminação por HPAs nos sedimentos é através da análise individual, de acordo com seu peso molecular. São considerados os HPAs leves ou de baixo peso molecular aqueles que apresentam de 2 a 3 anéis aromáticos. Os HPAs pesados ou de alto peso molecular são aqueles que apresentam 3 ou mais anéis aromáticos, ambos não substituíveis.

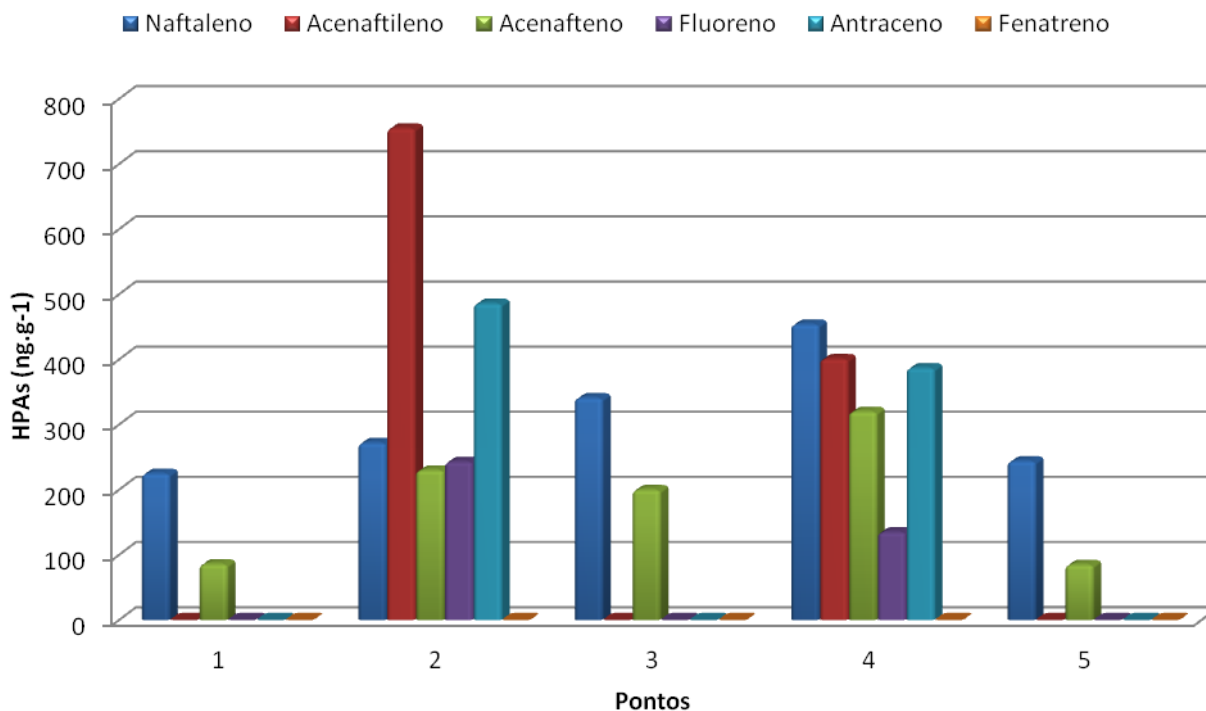
De forma geral os HPAs que se originam por combustão são os de maior peso molecular e os fósseis são os de menor peso. Este parâmetro é o fator de interpretação mais representativo aplicado aos resultados.

Dentre os HPAs leves foram encontrados: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno e fluoreno. Segundo UNEP (1991), esses HPAs indicam uma predominância de compostos petrogênicos, ou seja, originados de hidrocarbonetos (derivados do Petróleo). O fenantreno não foi detectado em nenhuma das amostras estudadas.

Deve-se destacar o predomínio do acenaftileno como composto individual, com teor de 755 ng.g^{-1} no ponto 2, e ainda o naftaleno, com

concentração variando de 225 a 341 ng.g^{-1} e o acenafteno com valores variando de 85 a 320 ng.g^{-1} , representados na Figura 7.9.

Figura 7.9 – Distribuição de compostos leves individuais para as amostras coletadas próximo ao Porto de Miramar.



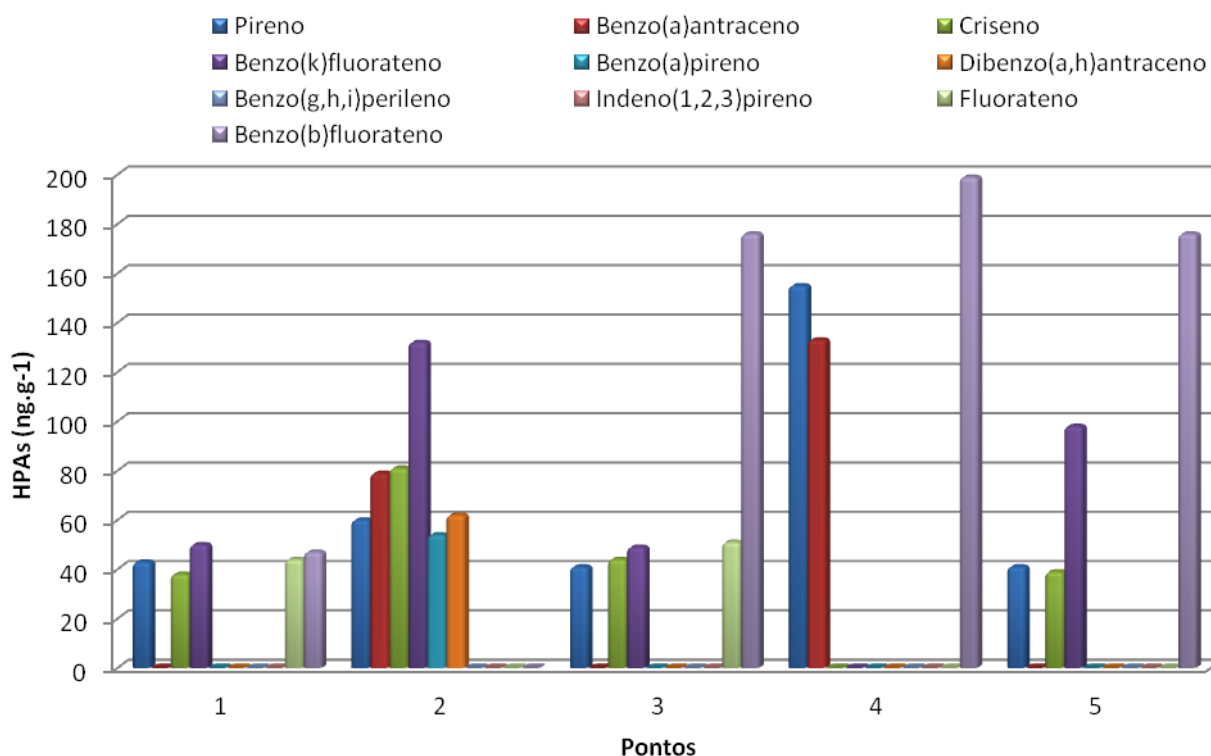
Entre os HPAs pesados foram encontrados: pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoratenos, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoratenos e benzo(b)fluoratenos. O benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3)pireno não foram detectados em nenhuma amostra.

A Σ -HPAs pesados apresentam variação de 222 e 487 ng.g^{-1} . Nota-se que a predominância do benzo(b)fluoratenos como composto individual com concentração de 199 ng.g^{-1} no ponto 4, e nos pontos 3 e 5 com concentração de 176 ng.g^{-1} . Em grande quantidade estão ainda o benzo(a)antraceno com valores variando de 133 a 79 ng.g^{-1} e o benzo(k)fluoratenos teores entre 132 e 50 ng.g^{-1} .

Para os pontos analisados, apenas no ponto 3 foi detectado benzo(a)pireno com concentração de 54 ng.g^{-1} , sendo um valor, relativamente, baixo em comparação ao total de HPAs pesados encontrados neste estudo (Figura 7.10). O benzo(a)pireno é um dos HPAs mais estudados, devido a suas

propriedades toxicológicas. Este composto é encontrado principalmente em áreas próximas às descargas de efluentes de *runoff* e mistos e próximo a instalações da indústria do petróleo, tais como postos de gasolina e refinaria (GARCIA, 2004).

Figura 7.10 – Distribuição de compostos pesados individuais para as amostras coletadas na área próxima ao Porto de Miramar.



7.8 INDICAÇÕES DA ORIGEM DOS HPAs

Para realizar uma avaliação da fonte de contaminação por HPAs presente no sedimento é a utilização de razões de compostos HPA diagnósticos, conforme descrito anteriormente (YUNKER et al., 2002).

Para estes resultados foram utilizadas as seguintes razões diagnósticas (Tabela 7.5):

- FI/(FI+Py): Fluoreno/ (Fluoreno + Pireno)
- FI/Py: Fluoreno/ Pireno

- BaA/(BaA+Cri): Benzo(a)antraceno/ (Benzo(a)antraceno + Criseno)
- BaA/Cri: Benzo(a)antraceno/ Criseno
- Ant/(Ant+Fen): Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno)

Tabela 7.5 – Faixas de razões de concentração de HPAs originais para diferenciar fontes pirogênicas e petrogênicas (BUDZINSKI et al. 1997) e valores médios encontrados para o presente estudo.

Razão	Petrogênico	Pirogênico	Sedimentos (valores médios) – Presente estudo
FI/(FI+Py)	<0,5	>0,5	0,64
FI/Py	<1	>1	2,46
BaA/(BaA+Cri)	<0,2	>0,35	0,74
BaA/Cri	≤0,4	<0,9	0,98
Ant/(Ant+Fen)	>10	<10	1,00

Em todas as amostras, a razão de FI/(FI+Py) está acima de 0,5; as de FI/Py estão com valor médio de 2,46; as de BaA/(BaA+Cris) estão acima de 0,35 e as razões de Ant/(Ant+Fen) estão com valor médio de 1,00, indicando influência de derivados de petróleo e de compostos provenientes da combustão do petróleo.

Tabela 7.6 – Razões diagnósticas de HPAs calculadas para os resultados do presente estudo. Os valores destacados estão dentro da faixa considerada característica de origem pirogênica.

Ponto	FI/(FI+Py)	FI/Py	BaA/(BaA+Cri)	BaA/Cri	Ant/(Ant+Fen)
1	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>
2	0,82	4,05	0,49	0,97	<i>n.c.</i>
3	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>
4	0,46	0,87	1,00	1	1,00
5	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>
Média	0,64	2,46	0,74	0,98	1,00

Para os sedimentos da margem da baía do Guajará podem ser observadas duas situações: 1) os HPAs leves são mais concentrados nas amostras próximos a áreas portuárias (pontos 1, 2, 3 e 4), sugerindo que a contaminação dos sedimentos da margem da baía ocorreu através provavelmente de derrames acidentais de cargas de combustíveis e lavagens de tanques. Esses procedimentos são as principais fontes de contaminação do meio aquático; 2) a segunda situação é caracterizada presença marcante de compostos derivados de esgotos e drenagem da cidade (ponto 5) que apresentam uma concentração similar de HPAs pesados.

Levando em consideração as razões calculadas para os resultados obtidos no presente estudo, ocorre contaminação por HPAs de origem pirogênica (Tabela 7.5). Porém, os HPAs de origem pirogênica apresentam valores inferiores aos valores encontrados para os HPAs de origem petrogênicas. As amostras que estão dentro da faixa que corresponde às fontes pirogênicas encontram-se destacada na Tabela 7.6, como pode ser observado são encontrados valores apenas para os pontos 2 e 4 e como nesses pontos as concentrações de HPAs leves são maiores, então considerou-se os HPAs de origem petrogênicos como predominantes para a área estudada.

Contudo, na baía do Guajará ocorre uma mistura de HPAs petrogênicos e pirogênicos, ocasionados pela descarga de esgoto doméstico e industrial, e os derivados de petróleo, que são lançados no rio pela intensa atividade portuária na região, porém com a predominância deste último, sugerindo uma contaminação causada pelos compostos derivados do petróleo, devido às atividades do Porto Miramar. Os valores encontrados neste trabalho sugerem impactos ambientais negativos e efeitos tóxicos possíveis para organismos em todos os pontos, principalmente nos pontos 2 e 4 que estão próximos a área portuária.

8 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, pode-se elaborar as seguintes conclusões:

Os resultados obtidos quanto a concentração total dos HPAs, indicam a contaminação da baía do Guajará por HPAs, sendo a maior concentração encontradas no ponto 2 e ponto 4.

De acordo com a distribuição dos HPAs pelos pesos moleculares, há uma predominância de HPAs de fontes petrogênicos. Portanto, é possível inferir que os principais responsáveis pela contaminação dos sedimentos da baía do Guajará por HPAs são determinadas pela introdução de compostos derivados do petróleo principalmente de lançamento indiscriminado de óleo das embarcações de médio e pequeno porte. Além da liberação de resíduos do uso de derivados de petróleo (por exemplo, óleo de motor queimado de veículos e embarcações), estejam contribuindo para essa contaminação.

Da mesma forma, o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio pode influenciar a distribuição desses compostos petrogênicos, haja vista que a baía do Guajará é afetada pelos efluentes domésticos e urbanos da Região Metropolitana de Belém.

Entretanto, quando os compostos são calculados pelas razões diagnósticas eles indicam HPAs pirolíticos, caracterizando um ambiente influenciado por processos de queima. Além de poder ocorrer como resultado de processos de transporte de óleos e derivados de lixões, ou pela combustão incompleta de produtos. Como, por exemplo, os óleos utilizados na lubrificação dos motores sofrem alterações químicas ao longo do seu tempo de uso.

Para a área de influência do Porto Miramar na baía do Guajará, concluiu-se que a quantidade de HPAs leves e as razões diagnósticas baseadas em concentrações dos compostos policíclicos aromáticos indicaram a existência de misturas de fontes de hidrocarbonetos relacionadas tanto a fontes petrogênicas como pirogênicas, porém com predominância de petrogênicos, sugerindo poluição ambiental para todos os pontos estudados.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.V. **Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes**. 2003. 114f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003.

ANNIBAL NETTO, E. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica**. Química Nova, v. 23. 2000. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qnol/2000/vol23n6/09.pdf>>. Acesso em 26 de agosto de 2011.

BAEK, S. O.; FIELD, A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R. Review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 20, p. 270-300. 1991.

BAKER, J.E.; CAPEL, P.D.; EISENREICH, S.J. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. **Environ. Sci. Technol.**, n. 20, p. 1136-1143. 1986.

BARTHE, M.; PELLETIER, É. Selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated sediments using a high molecular weight surfactant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CONTAMINATED SEDIMENTS THE SAGUENAY FJORD / LE FJORD DU SAGUENAY., 2003, Canada. The Saguenay Fjord / Le fjord du Saguenay. Université du Québec à Rimouski, Rimouski, Qc, Canada : Institut des Sciences de la Mer de Rimouski, 2003. p.113-117.

BAUMARD. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n. 47, p. 77-90. 1998.

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**, n. 47, p. 77-90. 1998.

BÍCEGO, C.M.; 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. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São

Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n.12, p. 1804-1816. 2006.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C. ; GARRINGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, n. 58. p. 85-97. 1997

BRAZ, V. M. N. Belém: o estuário, o saneamento e a balneabilidade. In: CASTRO, E. (Org.). **Belém de águas e ilhas**. Belém: CEJUP, 2006, p. 45-58.

BRITO, E.M.S.; VIEIRA; E.D.R.; TORRES, J.P.M. ; MALM, O. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil, **Química Nova**, v. 28, n.6, p. 941-942. 2005.

CASTRO, E. (Org.). **Belém de águas e ilhas**. Belém: CEJUP, 2006, p. 45-58.

COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: 1-hidroxipireno-urinário**. 2001. 190f. Dissertação (mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.

COMPANHIA DOCAS DO PARÁ (CDP). Terminal Petroquímico de Miramar. Disponível em: <http://www2.cdp.com.br/forms/porto_miramar.aspx>. Acesso em: 08 de agosto de 2012.

DIAS, J. C. P. Chagas disease control in Brazil: Which strategy after the attack phase. **Annales de la Société Belge de Médecine Tropicale**, n. 71, p.75-86. 1991.

ELIAS, V. O.; SIMONEIT, B. R. T.; PEREIRA, A. S.; CABRAL, J. A.; CARDOSO, J. N. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high temperature gas chromatography-mass spectrometry. **Environmental Science and Engineering**, v. 33, p. 2369-2376. 1999.

ELIAS, V. O.; CARDOSO, J. N. Even n-alkaline predominances on the Amazon Shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system. **Naturwissenschaften**, v. 84, p. 415-420. 1997.

ELIAS, V. O.; CARDOSO, J. N. Sources and transport of lipids on Amazon continental shelf. **Geo-Marine Letters**, v. 16, p. 11-16. 1996.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA – SW 846. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> . Acesso em 08 de agosto de 2011.

FARIAS, E.; NASCIMENTO, F. S.; FERREIRA, M. A. **Estágio de Campo III: Área de Belém/Outeiro**. Belém: Ed. UFPA, 198p, 1992.

FERNANDES, M.B; BRICKUS, L.S.R; MOREIRA, J.C ; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v. 47, p. 417-425. 2002.

FLEMMING, B. K. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, v.20, p. 1125-1137. 2000.

FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 2006. 118f. Dissertação (mestrado) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. 2006.

GARCIA, M.R.D. **Contribuição de efluentes urbano-industriais da cidade do Rio Grande na contaminação por HPAs dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS)**. 2004. 135f. Dissertação (mestrado em oceanografia física, química e geológica) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande- RS, 2005.

GAUDETTE, H., MULLER, G. ; STOFFERS, P. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **J. Sed. Pet.**, n. 44, p.249-253. 1974.

GOOGLE EARTH. Porto de Miramar, Belém, Pará. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/maps>>. Acesso em 22 de abril de 2011.

GREGÓRIO, A. M. S.; MENDES, A. C. Batimetria e sedimentologia da Baía de Guajará, Belém, estado do Pará, Brasil. **Amazônia: Ci & Desenv.**, Belém, v. 5, n. 9, jul./dez. 2009.

HITES, R. A.; HASE, A.; On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 40, p. 1141-1143. 1976.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Mapas**. Disponível em: <<ftp://geofp.ibge.gov.br/>> Acesso em: 30 de Janeiro de 2012.

INDRIUNAS, L. Só 6% tem rede de esgoto em Belém. **Folha Uol**. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u4885.shtml>>. Acesso em: 24 de Maio de 2012.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). Measurement of radionuclides in food and environment. **Technical reports** . Viena, 1989. 69p. (series nº 295.)

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). Environmental health Criteria 202 – Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **International Programme On Chemical Safety**. United Nations Environment Programme International Labour Organisation World Health Organization, 1998. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>>. Acesso em:

KENNISH, M.J. **Pollution impacts on marine biotic communities**. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 1997.

KLUMPP S.; SELKE, D.; KRIEGLSTEIN, J. Protein phosphatase type 2C dephosphorylates BAD. Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität, Hittorfstrasse 58-62, Münster, Germany. **Neurochemistry International**, V. 42, I. 7, P. 555-560, 2002.

KNORR, M.; SCHENK, D. About the question of the synthesis of PA by bacteria. **Arch. Hyg. (Bert.)**. v. 152, p. 282-285. 1986.

LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in recent sediments. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v. 42, p. 288-303. 1978.

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. 219f. Tese Doutorado (geoquímica ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2009.

LIMA, G.T.N.P. **Estudo dos hidrocarbonetos e metais pesados no sistema lagunar e estuarino de Tramandaí – RS**. 2004. 162f. Dissertação (mestrado em oceanografia física, química e geológica) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2004.

LOCATELLI, M. A. F. Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia. 2006. 71f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Química Analítica, 2006.

MACDONALD, L.H. Predicting and managing cumulative watershed effects. In: WATERSHED MANAGEMENT, 2000, Colorado State University. **Proceedings**. American Society of Civil Engineers, 10 p. 2000.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimentos do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP**: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 2005. 215f. Tese (doutorado). Instituto oceanográfico da Universidade de São Paulo, SP, 2005.

MASTRAL, A. M.; GARCIA, T.; CALLEN, M. S.; LOPEZ, J. M.; NAVARRO, M.V.; MURILLO, R.; GALBAN, J. Three-ring PAH removal from waste hot gas by sorbents: influence of the sorbent characteristics. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1821-1826. 2002.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **O ecol. Bras.**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil v. 11, n. 2, p. 188-201. 2007.

MIRANDA, A. G. **Dinâmica batimétrica da Baía de Guajará (Belém/PA)**. 2006. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em oceanografia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Curso de Oceanografia, Belém, 2006.

MOORE, D. AND R.C. REYNOLDS, JR., **X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1997.

NASCIMENTO, F. S. **Dinâmica de distribuição dos poluentes metálicos e orgânicos nos sedimentos de fundo dos canais de drenagem de Belém (PA)**. 1995. 180f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 1995.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). **Oil in the sea, inputs, fates and effects**. Washington, DC: National Academy Press, 1985.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). **Oil In The Sea** : inputs, Fates, and effects. Disponível em:
<<http://www.ebookdb.org/reading/13287FG0G66B24G31633G660/Oil-In-The-Sea--Inputs-Fates-And-Effects>>. Acesso em: 30 de Janeiro de 2012.

NEFF, J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment sources, fate, and biological effects. **Applied Science Publishers**. London, 1979.

NORMA ISO 17.025: Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005). Disponível em:
<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/acre_lab.asp> Acesso em: 22 de junho de 2011.

NOTAR. M.; LESKOV, H.; FAGANELI, J. Composition distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 36-44. 2001.

ODA, J.; MAEDA, I.; MORI, T.; YASUHARA, A.; SAITO, Y. The relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated derivatives in accumulated organic particulates as affected by air pollution sources. **Environmental Technology**, 19, p. 961–976. 1998.

OLIVEIRA,D.S.; BAISCH, P.R.M.; MACHADO,M.I. **Degradação do petróleo em ambiente estuarino da Lagoa dos Patos através de um derrame induzido**. Rio Grande do Sul: Fundação Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

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 aquatic environment**. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1989.

PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENICE, A.E.; BURNS, W.A. ; MANKIEWICZ, P.J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, n. 38, p. 247-266. 1999.

PARÁ. Secretaria de Indústria, Comércio e Mineração. **Plano Diretor de mineração em áreas urbanas. Região Metropolitana de Belém e Adjacências**. Belém. 157p, 1995. (Relatório Final).

PEREIRA, L. C. C. A. Zona costeira amazônica brasileira limite e características. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 59, 2007, Belém. **Anais da 59ª Reunião Anual do SBPC**. Belém, 2007. p.03-07.

PEREIRA, S. F. P.; BELO, M. A. P.; GUIMARÃES, R.; CARVALHO, A. S. C.; SARAIVA, A. C. F.; FAVACHO, K.; DIAS, E. G. Avaliação da qualidade da água do Rio Guamá da Bacia do Guajará, através de parâmetros bioquímicos e físico-químicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43, Ouro Preto, 2003. **Anais da Associação Brasileira de Química**. Ouro Preto, 2003.

PEREIRA, W. E.; HOSTETTLER, F. D.; LUOMA, S. N.; VAN GEEN, A.; FULLER, C. C.; ANIMA, R. J. Sedimentary Record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay. California. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 99-113. 1999.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C. ; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48-62. 2002.

RUBIN, D. B. ; FRANGAKIS, C. E. Principal stratification in causal inference **Journal of the International Biometric Society**., v. 58, l. 1, p. 21-29. March 2002. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.0006-341X.2002.00021.x/abstract>>. Acesso em 20 de junho de 2011.

SANTOS, C.Y.M.; AZEVEDO, D.A.; A. NET, F.R.O. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1247–1257. 2004.

SECRETARIA EXECUTIVA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE (SECTAM). Recursos Hídricos. Disponível em: <<http://www.para30graus.pa.gov.br/recursos.htm>>. Acesso em: 31 de Janeiro de 2012.

SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Marine Environmental Research** , n.60, p.454–465. 2005.

SILVA, M. G.; SANTOS, P.; PEDERZOLLI E. M.; FRONZA L.; SANCHES, P J.; MACHADO, M.I.; BAISCH, P. Estudo da contaminação por HPAs no sedimento

em região próxima a uma refinaria de petróleo. In: CONGRESSO BRAS. DE OCEANOGRAFIA, 2005, **Anais....** Local: ABOCEAN, 2005.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. A practical handbook of seawater analysis. **Bulletin Fisheries Research board of Canada, Ottawa**, n. 167, p. 1 – 205. 1972.

SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. São Paulo: Edgar Bucher, 1973.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. **Reference Methods for Marine Pollution Studies**, n. 20, 1991. p. 00-75.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. **Reference Methods for Marine Pollution Studies**, n. 20. United Nations Environment Programme. 1992. 77p.

VASCONCELOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIONI, P.; CECINATO, A; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 385-393. 1998.

VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região Norte da Baía de Todos os Santos / Bahia**. 2003. 225f. Dissertação (mestrado em engenharia de reservatório e de exploração) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2003.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.; NEILL, G.; BAVOR, H. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci. Total Environment**, v.112, p. 203-219. 1992.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C., GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 44, p. 415-429. 1980.

WANG X.-C.; ZHANG, Y.-X.; CHEN F.C. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States; **Mar. Pollut. Bull.**, n. 42, p. 1139-1149. 2001.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v 843, p. 369-411. 1999.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA A.; GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil; **Org. Geochem.**; 34, p. 1405-1417. 2003.

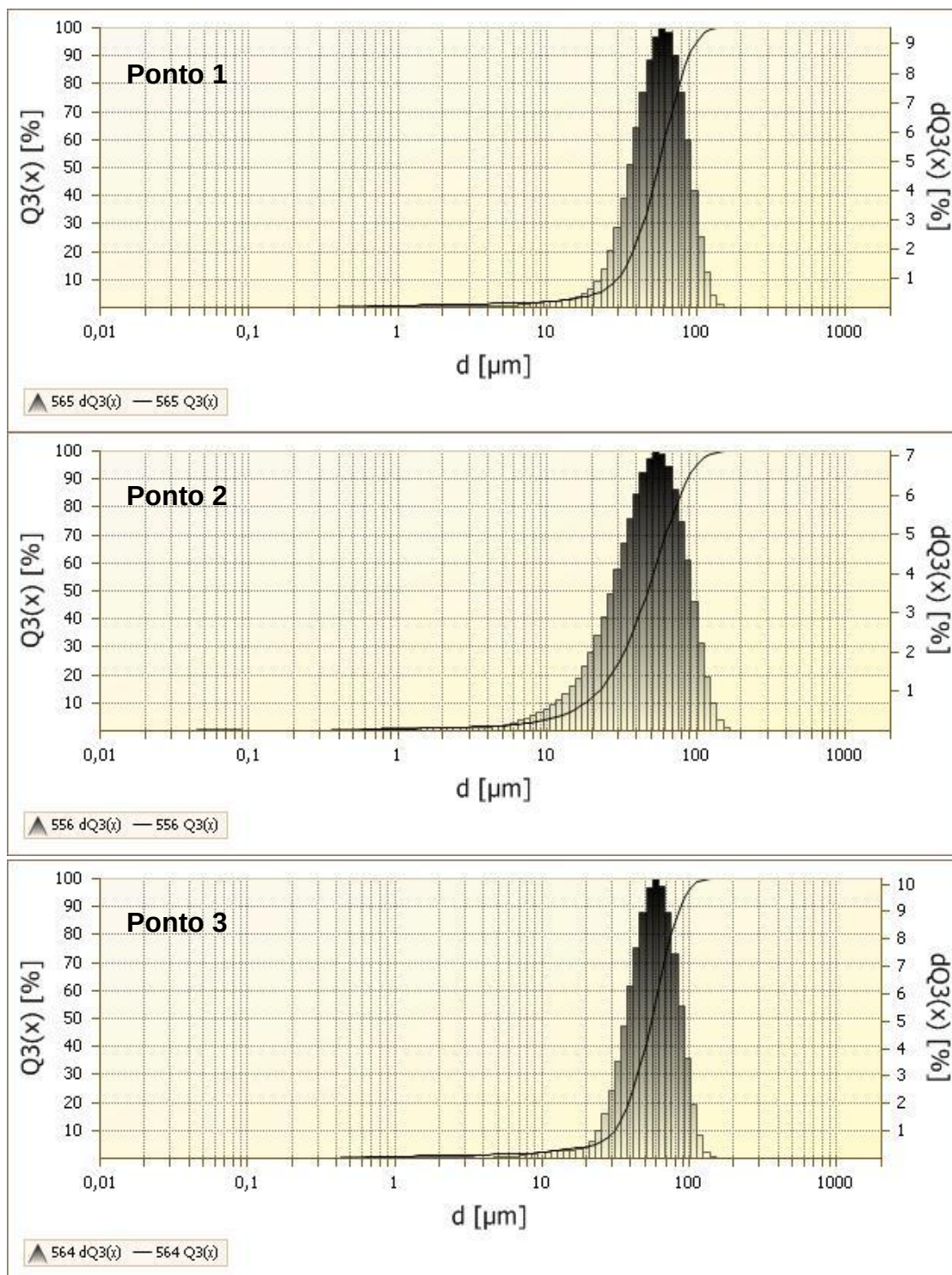
YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515(27). 2002.

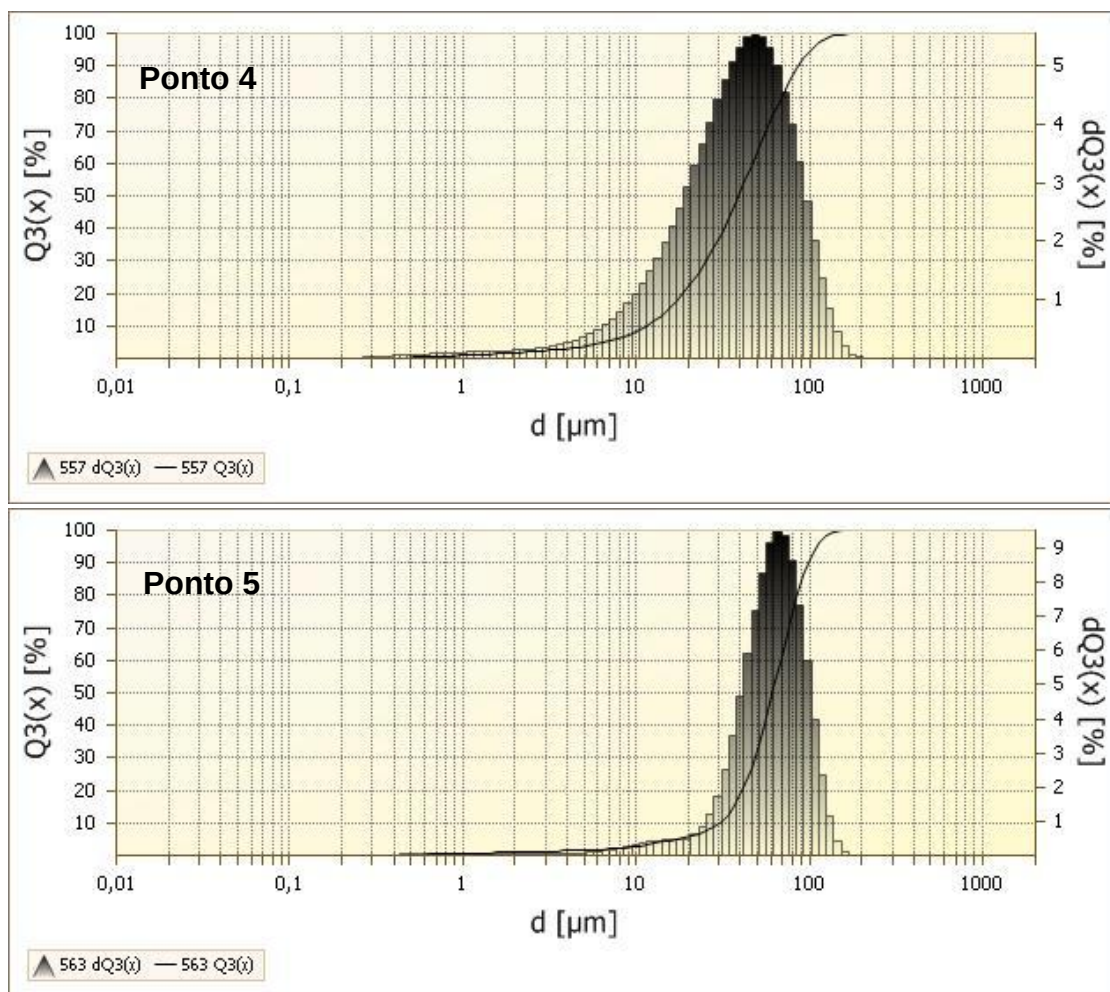
WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 237 – 248. 1995.

WHITEHOUSE, B.G. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Marine Chemistry**, 14, p. 319 – 332. 1984.

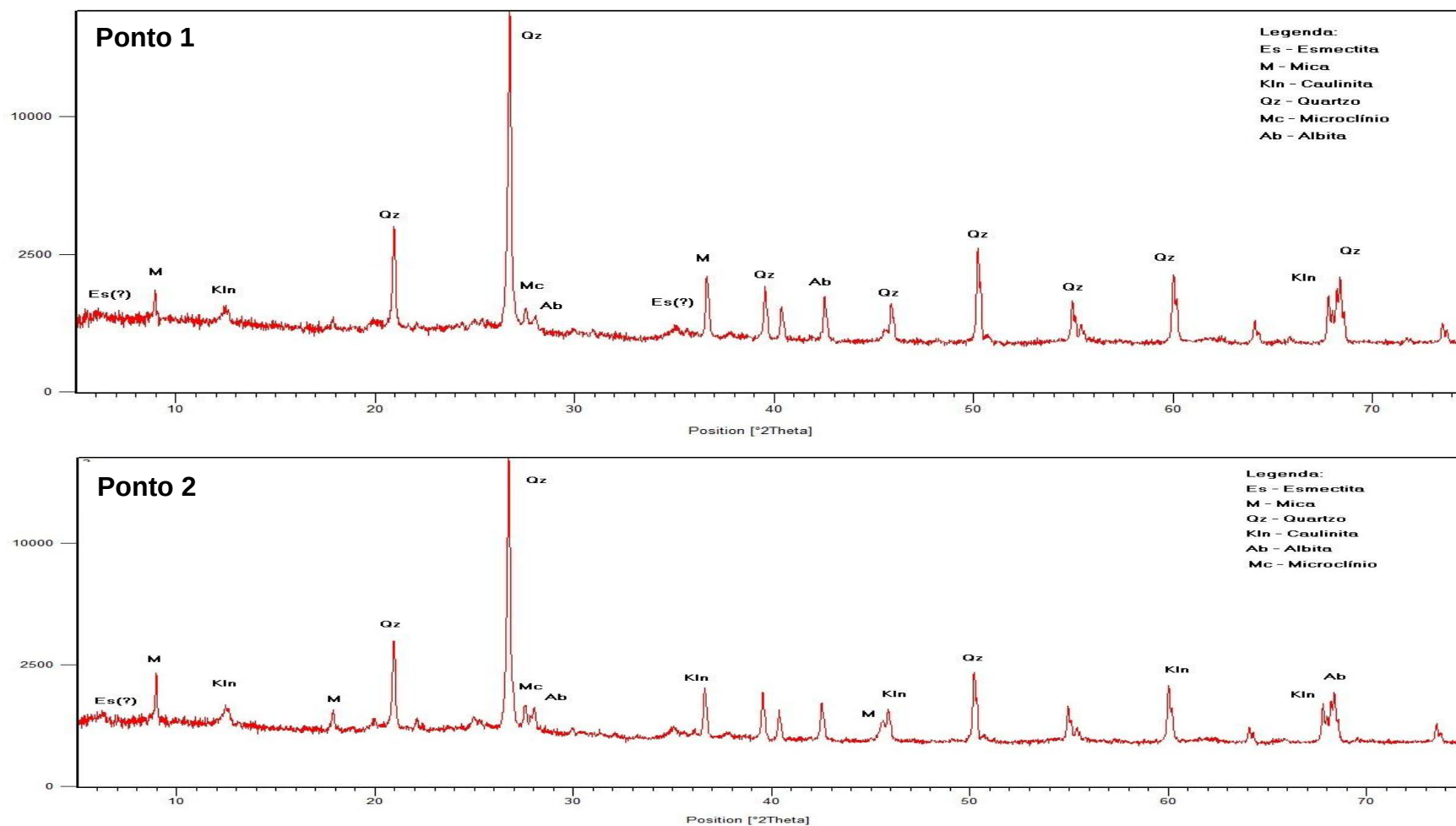
ANEXOS

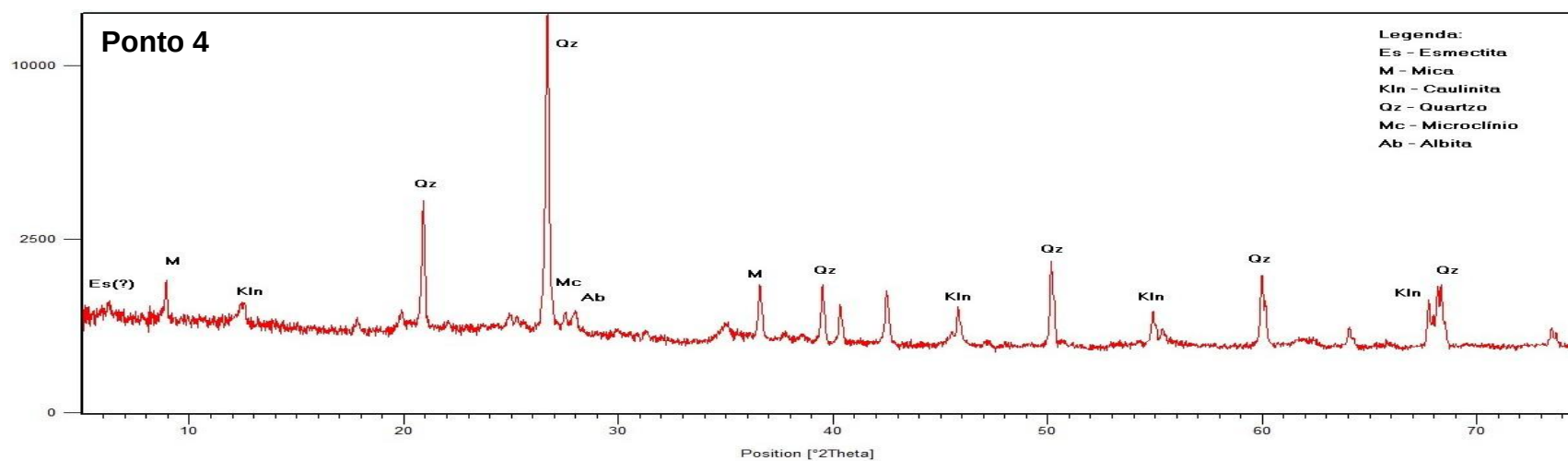
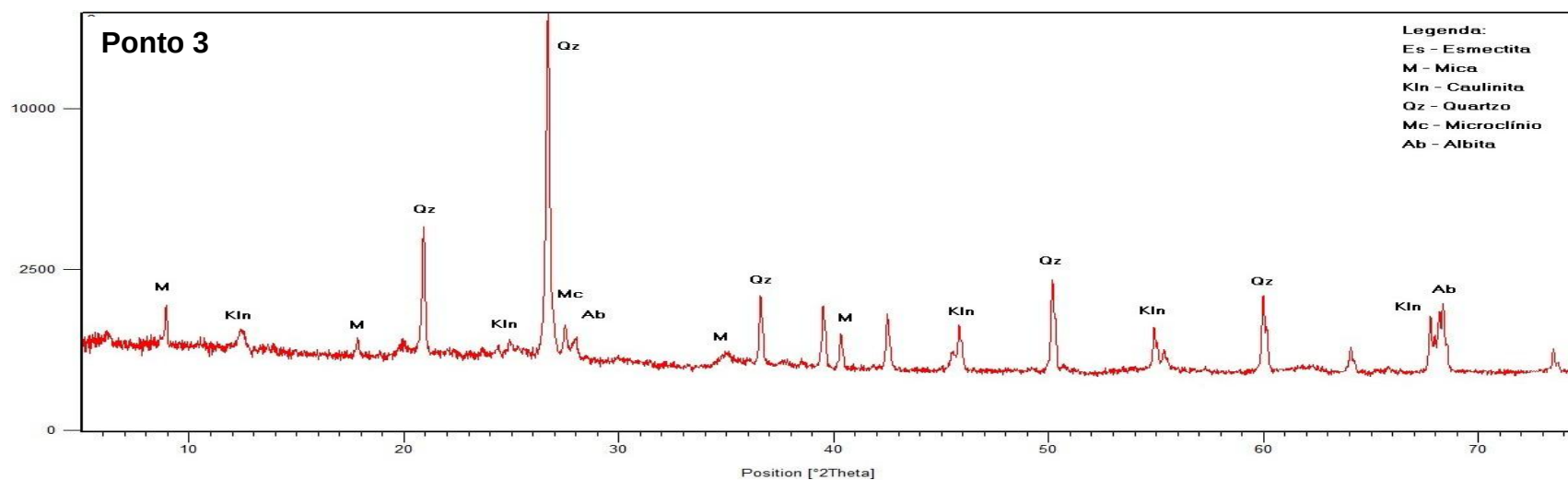
ANEXO A – HISTOGRAMAS E CURVAS ACUMULATIVAS DOS SEDIMENTOS ANALISADOS NO GRANULÔMETRO

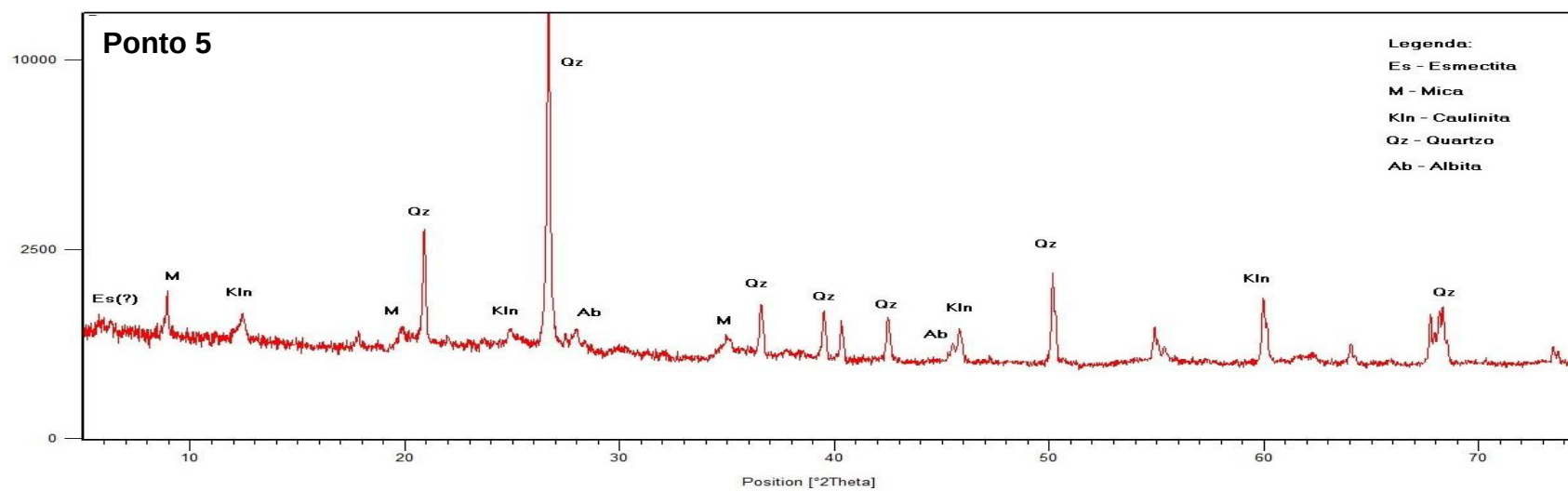




ANEXO B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ.







ANEXO C – DIFRATOGRAMAS DA FRAÇÃO ARGILA DO SEDIMENTO DE FUNDO DA BAIÁ DO GUAJARÁ.