

Concentração de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de Vila do Conde, Rio Pará - Brasil

Concentration of hydrocarbons aliphatic and heavy metals in the area of port Vila do Conde, Para River - Brazil

Eder Silva de OLIVEIRA [1](#); Gilmara Maureline Teles da Silva de OLIVEIRA [2](#); Nuno Filipe Alves Correia de MELO [3](#)

Recibido: 30/03/2017 • Aprobado: 29/04/2017

Conteúdo

- [1. Introdução](#)
 - [2. Material e Métodos](#)
 - [3. Resultados e Discussões](#)
 - [4. Conclusões](#)
- [Referências bibliográficas](#)

RESUMO:

O trabalho analisou hidrocarbonetos alifáticos e metais nos sedimentos do rio Pará, porto de Vila do Conde. A cromatografia mostrou valores máximos de hidrocarbonetos alifáticos na ordem de 7.321 ng.g^{-1} e a MCNR na ordem de $10, 27 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os valores máximos metais foram Cr 324 mg.kg^{-1} ; Ni $30,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ e Pb 336 mg.kg^{-1} . Os sedimentos encontram-se afetados por hidrocarbonetos e metais, com valores acima de níveis internacionais para os metais Ni, Cr e Pb.

Palavras-Chave: sedimentos, contaminação, recursos hídricos.

ABSTRACT:

The work analyzed aliphatic hydrocarbons and metals in sediments of the Pará river, Vila do Conde port. Chromatography showed maximum values of aliphatic hydrocarbons in the order of $7,321 \text{ ng.g}^{-1}$ and MCNR in the order of $10, 27 \text{ mg.kg}^{-1}$. The maximum metals values were Cr 324 mg.kg^{-1} ; Ni 30.12 mg.kg^{-1} and Pb 336 mg.kg^{-1} . The sediments are affected by hydrocarbons and metals with values above international levels for metals Ni, Cr and Pb.

Keywords: sediments, contamination, hydric resources.

1. Introdução

A contaminação de ambientes estuarinos configura-se como sério problema em muitas partes

do mundo, pois as estruturas complexas e características dinâmicas desses ambientes, modificam-se facilmente por influências antrópicas. Estes ambientes possuem importância biológica, como zonas de alta produtividade. Por isso o ambiente estuarino tornou-se objeto de inúmeros estudos (Celino et al. 2008).

Dentre os poluentes lançados nos recursos hídricos, podem-se destacar os hidrocarbonetos derivados de petróleo, principais contaminantes em áreas costeiras, e os metais pesados como reflexo da ausência de tratamento de esgoto (Zanardi-Lamardo *et al.* 2013).

Os hidrocarbonetos e os metais pesados oferecem sérios riscos ao ambiente aquático, podendo ser absorvidos pelos organismos através dos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado (Bícego *et al.*, 2008). Estes poluentes, ao longo dos anos, tendem a se acumular nos sedimentos de fundo de sistemas hídricos, o que os torna uma importante matriz de estudo para investigação desses poluentes acidental.

O porto de Vila do Conde, localizado no município de Barcarena, é considerado o maior porto industrial do Estado do Pará, responsável pelo escoamento da produção das diversas indústrias, entre elas de Alumínio e Caulim (Paz *et al.*, 2011). Esta é uma zona portuária pertencente a uma região estuarina dominada por um regime de mesomaré com alcance médio de 3m (Souza Filho *et al.*, 2009).

O presente trabalho avaliou as concentrações de hidrocarbonetos e metais pesados, presentes nos sedimentos de fundo, da Zona Portuária de Vila do Conde, Barcarena, estado do Pará.

2. Material e Métodos

2.1. Área de estudo

A área de estudo está localizada no estuário do rio Pará, na margem direita da baía de Marajó, sob influência da Zona Portuária de Vila do Conde (Figura 1). Este estuário possui desembocadura, aproximadamente 50 km de largura, com contribuição fluvial para ambas as margens. Seus principais tributários são os rios Amazonas, Tocantins, Guamá, Acará e Moju. Como possui grande descarga fluvial, observa-se significativa redução da salinidade no estuário (Gregório & Mendes, 2009).

De acordo com Ramos (2004), a área de estudo está inserida em uma microrregião com características bem peculiares em relação ao clima amazônico. Devido à sua posição geográfica próxima ao Oceano Atlântico, sua baixa altitude e sua vegetação densa, lhe conferem características distintas daquelas comuns à região amazônica, com clima quente e úmido.

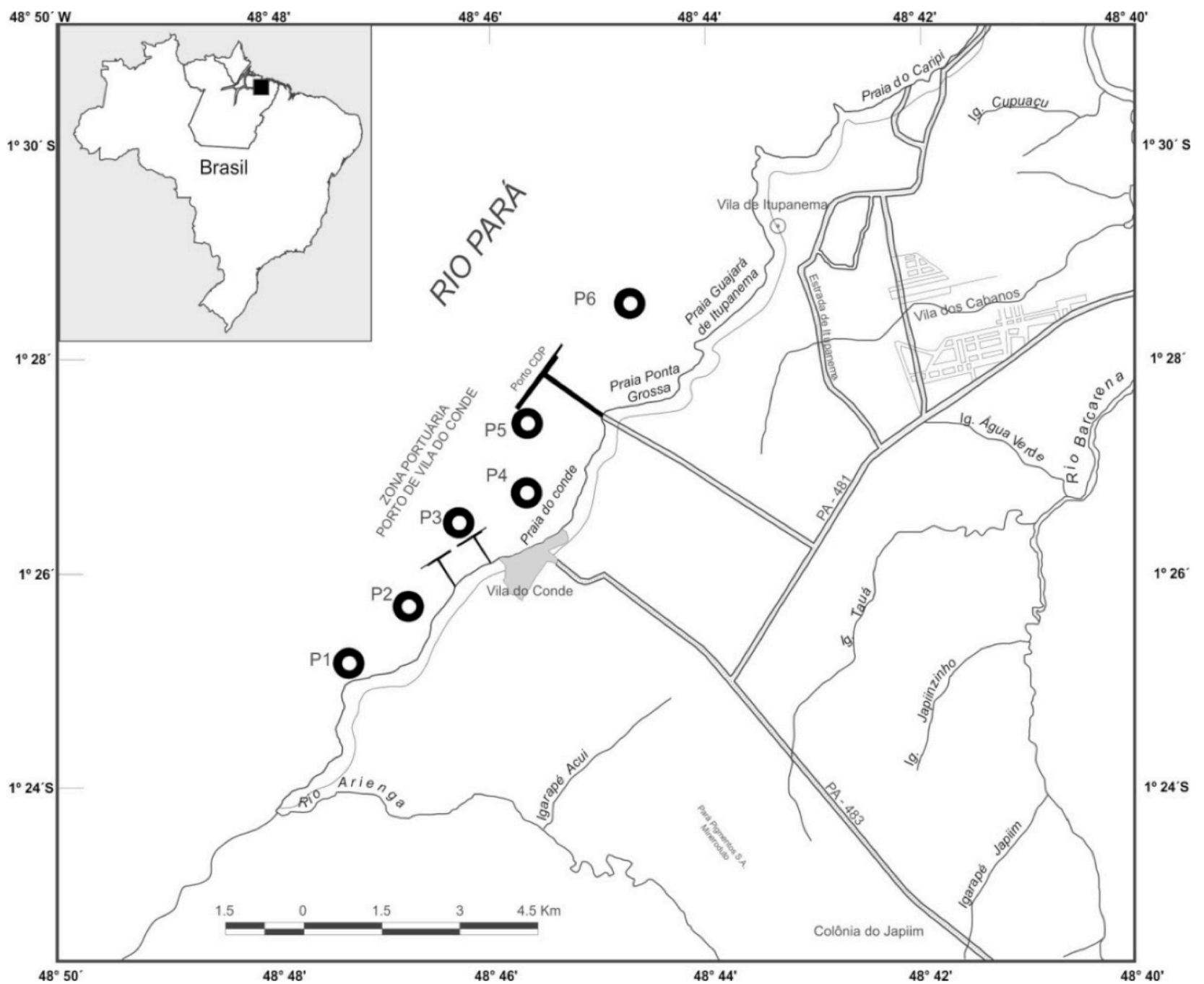


Figura 1. Localização da área de estudo e pontos de amostragem.

2.2. Procedimento metodológico

Os sedimentos foram coletados em maio de 2010, ao longo da zona portuária em 6 pontos de amostragem, utilizando draga tipo Van-Veen. As amostras para análise de hidrocarbonetos foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar de 40 mL com tampa de polipropileno e septo de teflon. As amostras para análise de metais foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar de 500 mL com tampa de polipropileno. Após o acondicionamento os recipientes foram refrigerados e encaminhados para o Laboratório de Hidrocarbonetos (LABOHI), da Universidade do Estado do Pará.

A extração dos hidrocarbonetos nos sedimentos seguiu os procedimentos descritos no método EPA 3540C, utilizando-se 5g de sedimento úmido, misturado com sulfato de sódio anidro. Com o intuito de controlar o processo de extração, foram adicionados previamente nas amostras, $2\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ das parafinas perdeuteradas (nC12d, nC20d, nC24d e nC30d). Posteriormente, as amostras foram colocadas em extrator Soxhlet com 50 mL n-Hexano.

Para separar as frações alifáticas das amostras, os extratos, passaram por cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina (alumina a desativada a 2% e sílica ativada a 160°C , em coluna de vidro). A coluna foi eluída com 50 mL de n-hexano, posteriormente as amostras foram adicionadas na coluna, em seguida foi adicionado mais 50 mL de n-Hexano (EPA 3610B e EPA 3630C). Os hidrocarbonetos alifáticos e a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) foram

quantificados através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) da marca Varian.

O cálculo do Índice de Preferencia de Carbono (IPC) foi realizado utilizando a equação (1), proposta por Cooper & Bray, (1963).

$$\text{Equação: } IPC_{a-b} = 0,5 \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right], \text{ onde } a \text{ e } b \text{ são } n\text{-alcanos pares} \quad (1)$$

Para quantificação dos metais (Cádmio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Níquel e Zinco) foi separado 1g de amostra seca e transferido para cadinho de teflon de 50 mL. Logo após foi adicionada a mistura de ácidos (HNO₃, HF e HClO₄). Os cadinhos de teflon foram levados ao bloco digestor a 130°C por 12 horas e após esta etapa foi adicionado 5mL de água régia (HCl:HNO₃, 3:1) sendo novamente colocados no bloco digestor por mais 12 horas a mesma temperatura (130°C). As amostras tiveram seu volume reduzido quase a secura total e retomadas com 10mL de HNO₃ 0,5N. O extrato final foi filtrado em papel Whatman 0,42 mm e aferido a 25mL com HNO₃ 0,5N (Pozebon *et al.* 2004). A determinação dos metais foi realizada em ICP – AES (Varian Liberty Series II).

Neste trabalho utilizou-se a correlação linear de Pearson, que por definição, é relação entre duas variáveis, onde os dados podem ser representados por pares ordenados (x,y), onde x é variável independente e y a variável dependente, posteriormente a execução da correlação, aplicou-se o teste *t-student* que consiste em observar se o valor de *r*, obtido na análise de correlação é significativa (Larson e Farber, 2010).

Para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos foram utilizados os valores de referência para qualidade de sedimentos propostos por Long *et al.* (1995). Os referidos autores propuseram dois valores de referência, com três faixas de concentração de uma determinada substância química. O valor inferior ERL (*effects range low* – intervalo de efeito baixo), que representa a concentração química abaixo da qual os efeitos adversos seriam raramente observados. O valor superior ERM (*effcts range median* – intervalo de efeito médio), representa a concentração química acima da qual os efeitos adversos ocorrem com frequência. Para valores entre ERL e ERM os autores indicam que efeitos adversos ocorrem ocasionalmente.

3. Resultados e Discussões

3.1. Hidrocarbonetos

Os valores da soma de hidrocarbonetos alifáticos mostram variações em relação aos pontos estudados com valor mínimo de 1.526 ng.g⁻¹ no ponto 1 e, valor máximo de 7.321 ng.g⁻¹ no ponto 3. O ponto 5 também apresentou valor relativamente alto se comparado ao ponto 1, na ordem de 6.831 ng.g⁻¹ (Tabela 1).

Parâmetros/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
nC10	2,27	19,47	41,16	30,94	7,80	14,26
nC11	18,17	20,02	10,86	16,99	57,38	8,57
nC12	13,14	39,33	7,57	24,03	15,11	<u>1,57</u>
nC13	13,67	37,44	2,92	21,37	44,23	3,55

nC14	39,13	102,95	27,63	50,99	311,55	29,80
nC15	69,50	243,98	65,20	113,61	313,68	71,08
nC16	101,96	246,76	54,40	117,88	238,91	44,70
nC17	53,88	186,89	61,66	117,35	234,75	62,94
pristano	42,58	108,68	43,69	74,98	98,49	47,09
nC18	130,04	144,37	128,36	151,39	145,82	107,17
fitano	54,72	92,79	61,42	67,41	92,70	58,11
nC19	39,92	79,01	64,65	59,23	3,87	54,58
nC20	122,14	110,32	215,06	159,24	244,10	115,00
nC21	52,69	63,50	119,45	63,23	364,05	77,32
nC22	97,94	111,68	168,03	131,62	360,11	93,33
nC23	91,28	96,40	154,79	109,34	392,49	98,38
nC24	110,20	135,82	196,31	156,37	414,98	140,80
nC25	72,63	105,94	184,11	91,03	499,35	107,09
nC26	47,37	78,66	226,32	80,90	105,40	57,89
nC27	32,52	95,60	369,82	85,28	613,64	33,56
nC28	32,65	319,15	744,15	153,08	549,68	10,03
nC29	63,96	252,97	906,62	282,62	717,99	244,25
nC30	104,36	330,35	1222,72	341,72	464,03	399,32
nC31	74,16	240,48	936,79	313,70	476,44	253,10
nC32	79,12	282,05	582,01	272,43	43,62	299,05
nC33	27,43	502,42	329,82	346,74	124,01	142,23
nC34	30,91	194,97	236,81	111,37	34,23	91,30
nC35	4,98	17,06	111,71	29,04	39,65	6,74
ΣHidrocarbonetos (ng.g⁻¹)	1526,00	4057,56	7321,72	3431,48	6831,18	2567,62

MCNR ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	-	6.89	6.96	5.21	10.27	6.66
--	---	------	------	------	-------	------

Σ hidrocarbonetos alifáticos – Soma da concentração dos hidrocarbonetos alifáticos; MCNR – Mistura Complexa Não Resolvida.

Pode-se observar que houve uma distribuição heterogênea dos compostos em cada ponto, sendo que há uma predominância, em termos de concentração, por compostos de peso molecular maior, em detrimento aos de menor peso. Isto fica bem marcado nos pontos 2, 3, 4, 5 e 6, onde os maiores valores de hidrocarbonetos alifáticos ficaram na faixa de nC27 a nC33, porém, no ponto 1 os maiores valores de hidrocarbonetos alifáticos encontraram-se na faixa de nC16 a nC24.

Diversos estudos, entre eles os de Gao et al. (2007), Tarozo et al. (2010) e Harris et al. (2011) mostraram que além dos valores de hidrocarbonetos alifáticos, vários outros parâmetros têm sido usados para definir sedimentos contaminados em áreas costeiras, pois os valores de hidrocarbonetos alifáticos não são conclusivos para determinar contaminação petrogênica de sedimentos.

Dentre estes critérios diagnósticos pode-se destacar a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), que está relacionada ao aporte petrogênico nos sedimentos costeiros, sendo especialmente pronunciada em óleos que resistiram à degradação (Wang et al. 1999; Readman et al. 2002).

Os resultados da concentração de MCNR, estão expressos na Tabela 1 e mostram que no ponto 1 não foi detectado presença de MCNR. Nos demais pontos estudados foi detectado a presença deste parâmetro, onde o valor mínimo foi de 5,21 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no ponto 4 e valor máximo foi de 10,27 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no ponto 5.

Gao et al. (2007) encontraram valores de 3,45 – 7,06 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de MCNR no estuário do rio da Pérolas, no mar da China. Harris et al. (2011) reportam valores de MCNR na faixa de 0,04 – 71,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em seu trabalho nos sedimentos marinhos da ilha de Vancouver, Canadá. Estes autores relacionam os valores de MCNR com o aporte petrogênico no ecossistema e utilizam este parâmetro como confirmação para a presença de óleo. Por outro lado Wagener et al. (2011) mostraram que os sedimentos da baía Potiguar, no Brasil, estão ausentes de contaminação por petróleo, conclusão esta relacionada a baixa concentração de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos inclusive a MCNR com faixa de concentração para a área em questão (de 0,06 – 1,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

O presente estudo revelou através dos valores de MCNR encontrados nos sedimentos de fundo do rio Pará, que a área está tendo contribuição petrogênica, exceto para o ponto 1, caracterizado pela ausência de MCNR.

Os índices de avaliação, expressos na Tabela 2, servem, juntamente com os valores de hidrocarbonetos alifáticos e MCNR, para determinar as fontes de hidrocarbonetos no ambiente aquático. Eles mostram como está a relação da preferência de carbonos na amostra, seu grau de degradação e, quais hidrocarbonetos predominam no ambiente estudado.

Tabela 2 - Índices de avaliação de hidrocarbonetos.

Parâmetros/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
BPM/APM	0.71	0.46	0.12	0.36	0.38	0.29
IPC	0.68	0.92	0.87	0.93	1.32	0.83
Pristano/Fitano	0.78	1.17	0.71	1.11	1.06	0.81

nc17/Pristano	1.27	1.72	1.41	1.57	2.38	1.34
nc18/Fitano	2.38	1.56	2.09	2.25	1.57	1.84

BPM/APM – Razão entre os hidrocarbonetos de baixo peso molecular e alto peso molecular;
 IPC – Índice de preferência de carbono; Pristano/Fitano – Razão pristano com fitano;
 nC17/Pristano – Razão do Hidrocarboneto nC17 com pristano;
 nC18/Fitano – Razão do Hidrocarboneto nC18 com fitano.

Os valores da razão dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular por hidrocarbonetos de alto peso molecular (BPM/APM) ficaram abaixo de 1, com 0,12 no ponto 3 e 0,71 no ponto 1, mostrando o predomínio de hidrocarbonetos mais pesados. A predominância de hidrocarbonetos na faixa de nC23 - nC31 pode indicar contribuição de compostos orgânicos oriundos de plantas superiores terrestres. Já os valores de BPM/APM abaixo de 1 podem indicar como fonte de hidrocarbonetos os sedimentos, animais marinhos e plantas superiores terrestres (Colombo et al., 1989)

Em relação ao índice de Preferência de Carbono (IPC) todos os pontos apresentaram valores abaixo de 1,4, ficando na faixa de 0,68 no ponto 1 a 1,32 no ponto 5. Segundo Cooper e Bray (1963) os valores de IPC próximos de 1 indicam a presença de petróleo.

De acordo com Lecaros et al. (1991), os valores da razão dos isoprenóides pristano e fitano indicam a fonte dos hidrocarbonetos nos sedimentos. Para valores próximos de 1, este índice sugere fonte petrogênica de hidrocarbonetos nos sedimentos, já para valores na faixa de 1,4 - 6,7, este índice coloca os processos biogênicos como fonte de hidrocarbonetos. Os valores da razão pristano/fitano encontrados neste estudo ficaram na faixa de 0,71 no ponto 3 a 1,17 no ponto 2, indicando fonte petrogênica nos sedimentos estudados.

As razões nC17/Pristano e nC18/Fitano indicam o grau de degradação dos hidrocarbonetos no ambiente aquático, sendo que valores abaixo de 1 sugerem hidrocarbonetos já degradados no ambiente, apontando para uma contaminação antiga. Valores maiores que 1 indicam baixa degradação ou entrada no ecossistema de petróleo fresco (Colombo et al. 1989). Com relação aos sedimentos da área de estudo, os valores da razão nC17/Pristano, todos os pontos ficaram acima de 1, com valores na faixa de 1,27 no ponto 1 a 2,38 no ponto 5. Já os valores da razão nC18/Fitano, apresentaram-se na faixa de 1,56 no ponto 2 a 2,38 no ponto 1, indicando que todos os pontos estudados sofreram aporte recente de hidrocarbonetos.

Os valores encontrados na área de estudo podem ser comparados com os reportados por Gao et al. (2007) que mostram valores de IPC na faixa de 1,25 - 2,95, razão Pristano/Fitano entre 0,43 - 1,48 e razão nC17/Pristano e nC18/Fitano ficaram na faixa de 0,66 - 1,32 nos sedimentos com contaminação recente de petróleo.

Com base nos resultados obtidos através dos índices de avaliação de hidrocarbonetos e na comparação com outros trabalhos realizados em diversas partes do mundo, os sedimentos do rio Pará apresentam aporte petrogênico recente, nos pontos estudados, destacando-se os pontos 3 e 5 pela maior presença de MCNR.

3.2. Metais Pesados

Os metais pesados têm sido estudados em diversas partes do mundo como indicador de impactos ambientais nos ecossistemas aquáticos, nos solos e na água. Os sedimentos estuarinos, em particular, tem sido alvo de intensos estudos para se determinar fontes de contaminação por metais bem como seus efeitos na biota aquática. Os resultados dos metais nos sedimentos do rio Pará estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados de metais pesados e a comparação com o índices ERL e ERM. Todos os resultados expressos em mg.kg⁻¹ em peso seco.

Parâmetros/ Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	ERL	ERM
Cádmio (Cd)	<u>1.65</u>	<u>1.71</u>	<u>1.65</u>	<u>1.59</u>	<u>1.88</u>	<u>1.60</u>	1.2	9.6
Cobalto (Co)	1.31	2.87	4.34	3.25	5.45	1.23	-	-
Cromo (Cr)	11.86	30.03	<u>163.00</u>	<u>116.80</u>	<u>324.00</u>	10.53	81	370
Cobre (Cu)	3.65	4.50	9.19	7.30	20.24	3.92	34	270
Níquel (Ni)	2.12	2.33	<u>23.50</u>	8.05	<u>30.12</u>	1.30	20.9	51.6
Chumbo (Pb)	11.78	49.36	<u>210.70</u>	<u>115.90</u>	<u>336.00</u>	11.99	46.7	218
Zinco (Zn)	4.87	6.61	25.18	19.06	46.73	3.99	150	410

ERL (Nível de Efeito Baixo); ERM (Nível de Efeito Médio).

Os valores de Cd apresentaram pouca variação na concentração, com valor mínimo de 1,59 mg.kg⁻¹ no ponto 4 e valor máximo de 1,88 mg.kg⁻¹ no ponto 5. Pode-se observar que os valores encontrados nos sedimentos do rio Pará, estão próximos aos valores reportados por Buruaem et al. (2012) referentes as zonas portuárias de Mucuripi (0,06 - 1,41 mg.kg⁻¹) e Pecém (0,06 - 1,28 mg.kg⁻¹) e corroboram com os valores encontrados por Acevedo-Figueroa et al. (2006) em Porto Rico (0,2-4,7 mg.kg⁻¹ de Cd). Ambas as áreas contaminadas por metais pesados.

O Co apresentou valor mínimo de 1,23 mg.kg⁻¹ no ponto 6 e valor máximo de 5,45 mg.kg⁻¹ no ponto 5, mostrando maior variação na concentração deste elemento em relação ao Cd. Apesar de não ser relacionado nos índices internacionais de referência para qualidade de sedimentos, o Co foi quantificado neste trabalho para avaliar sua presença no ambiente local. Os valores de Co encontrados nos pontos analisados mostraram certa variação, porém comparando os valores encontrados nos sedimentos do rio Pará com os valores de Siqueira et al. (2006), em sedimentos não contaminados na plataforma continental amazônica (14,29 – 48,76 mg.kg⁻¹), os sedimentos do rio Pará não estão contaminados por Co, visto que os valores encontrados na área de estudo estão bem abaixo de valores determinados nos sedimentos da plataforma amazônica.

Já os valores de Cr apresentaram grande variação entre os pontos estudados com valor mínimo de 10.53 mg.kg⁻¹ no ponto 6 e valor máximo de 324 mg.kg⁻¹ no ponto 5.

Em relação a outros estudos deste metal, os valores encontrados no rio Pará, mostram certa similaridade com os valores encontrados por Ip et al. (2007) nos sedimentos contaminados do rio das Pérolas (33,8 – 135 mg.kg⁻¹).

O Cu apresentou um comportamento com menor variação nas amostras, tendo como valor mínimo 3,65 mg.kg⁻¹ no ponto 1 e máximo de 20,24 mg.kg⁻¹ no ponto 5. Em comparação com outras áreas estudadas, os níveis de Cu nos sedimentos do rio Pará mostraram-se próximos dos valores encontrados por Burumaem et al. (2012) nos sedimentos não contaminados por Cu, nas zonas portuárias de Mucuripi (0,49 – 16,76 mg.kg⁻¹), Pecém (5,49 – 18,77 mg.kg⁻¹) e Santos (9,01 – 27,28 mg.kg⁻¹).

Os valores de Ni apresentaram boa variação entre os pontos, com valor mínimo de 1,30 mg.kg⁻¹

¹ no ponto 6 e valor máximo de 30,12 mg.kg⁻¹ no ponto 5, valores estes dentro da faixa de concentração reportada por Van Griethuysen et al. (2005) em sedimentos no rio Wall na Holanda (28 – 112 mg.kg⁻¹ de Ni).

O Pb foi o metal que apresentou maior variação com valor mínimo de 11,78 mg.kg⁻¹ no ponto 1 e 336 mg.kg⁻¹ no ponto 5. Vários trabalhos relatam valores elevados deste metal em sedimentos, dentre eles pode-se destacar os valores de Pb na faixa de 67 – 297 mg.kg⁻¹ encontrados por Van Griethuysen et al. (2005), na Holanda; o trabalho de Ip et.al. (2007) na China que detectou de 16 – 96.3 mg.kg⁻¹ de Pb, ambos os estudos em áreas contaminadas por metais pesados. Os sedimentos do rio Pará mostram certa similaridade com os trabalhos citados acima e indicam a forte presença deste metal na área de estudo.

O Zn também apresentou grande variação nos resultados, porém, menor do que as apresentadas pelos metais Pb e Cr. Para o Zn o menor valor encontrado foi de 3,99 mg.kg⁻¹ no ponto 6 e o maior valor foi de 46,73 mg.kg⁻¹ no ponto 5. De um modo geral os valores de zinco encontrados no rio Pará, ficaram bem abaixo de valores encontrados em outras áreas ao redor no mundo e que reportam contaminação por zinco nos sedimentos aquáticos, indicando que a área em estudo não se encontra afetada pelo metal.

Com relação aos índices de referência proposto por Long et al. (1995), os valores de Cd ficaram entre os limites ERL e ERM em todos os pontos, sugerindo que os sedimentos estudados estão impactados moderadamente com este metal. Já o Cr somente os pontos 3, 4 e 5 mostraram-se moderadamente impactados pelo metal, pois apresentaram valores entre ERL e ERM. O Cu apresenta valores abaixo do índice ERL, evidenciando que os sedimentos estudados não estão contaminados por este metal, o mesmo acontecendo com o Zn.

O Ni apresentou somente os pontos 3 e 5 com valores acima do índice ERL e abaixo do índice ERM, mostrando que nestes pontos os sedimentos estão moderadamente impactados.

O Pb é um caso a parte, pois os pontos 2, 3 e 4 apresentaram valores entre os ERL e ERM, indicando sedimentos moderadamente contaminados. Porém o ponto 5 apresentou concentração de Pb acima do índice ERM, sugerindo que neste ponto os sedimentos estão bastante contaminados pelo referido metal. O ponto 6 não está sofrendo influência de Pb.

Na matriz de correlação (Tabela 4), o elemento Cd correlacionou-se significativamente somente com o Cu (r=0,8371). Por outro lado, todos os demais pares de dados correlacionaram-se significativamente, exceto os pares Hidrocarbonetos (HC) e Cu (r=0,7512). Vale ressaltar que os maiores valores de correlação foram entre os pares, Cr e Pb (r= 0,9905), Cr e Zn (r=0,9998) e Pb e Zn (r=0,9901).

Tabela 4. Matriz de correlação entre as variáveis (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e hidrocarbonetos).

	HC	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
HC	1.0000							
Cd	0.5697	1.0000						
Co	0.9214*	0.6922	1.0000					
Cr	0.8165*	0.7518	0.9350*	1.0000				
Cu	0.7512	0.8371*	0.8829*	0.9830*	1.0000			
Ni	0.9117*	0.6740	0.9257*	0.9536*	0.9120*	1.000		

Pb	0.8857*	0.7336	0.9616*	0.9905*	0.9600*	0.9807*	1.000	
Zn	0.8133*	0.7448	0.9340*	0.9998*	0.9808*	0.9542*	0.9901*	1.000

HC = hidrocarbonetos

Existe uma correlação muito forte entre os metais Cr, Pb e Zn, bem como boa correlação entre os metais Cr, Pb, Zn, Ni e Co com os hidrocarbonetos, podendo indicar que as prováveis fontes destes contaminantes para os pontos amostrados são as mesmas.

É importante observar também que o Cd só se correlacionou significativamente com o Cu, e ambos não se correlacionaram com os hidrocarbonetos, indicando que possivelmente as fontes do Cu e Cd não estão vinculadas a presença de hidrocarbonetos nos pontos estudados.

Tomado como base os dados apresentados pode-se destacar que os pontos amostrados na zona portuária de Vila do Conde, rio Pará, apresentam dois padrões de distribuição das variáveis estudadas. O primeiro refere-se a forte relação dos elementos metálicos Cr, Co, Ni, Pb e Zn entre si e com os hidrocarbonetos e o segundo padrão de distribuição refere-se a relação entre o Cu e Cd.

Portanto pode-se inferir que as principais fontes de Cr, Co, Ni, Pb, Zn podem estar relacionadas com despejo de esgoto nos canais de drenagem e diretamente na zona portuária, porém, a presença de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos, sugere que existe além do despejo de esgoto, fonte pontual destes poluentes, principalmente nos pontos 3 e 5, que pode estar relacionada com atividade de transporte e estocagem de combustíveis e derivados de petróleo, como óleo lubrificante, entre outros.

4. Conclusões

Os hidrocarbonetos alifáticos estiveram presentes em todos os pontos analisados, com predominância de compostos de maior peso molecular entre a faixa de nC29 e nC31. O IPC mostrou que não houve predomínio entre hidrocarbonetos pares e ímpares, indicando a presença de óleo, fato este confirmado pela relação pristano/fitano que também indicou aporte petrogênico na área de estudo. As razões nC17/Pristano e nC18/Fitano mostraram que este *input* de petróleo foi recente, devido ao baixo grau de degradação dos compostos orgânicos. A Mistura Complexa Não Resolvida foi bastante evidente nos pontos amostrados e indica a forte contribuição petrogênica nos sedimentos. Os metais pesados apresentaram distribuição bastante heterogênea ao longo da área, em ordem de grandeza foram distribuídos da seguinte forma: Pb>Cr>Zn>Ni>Cu>Co>Cd. As concentrações de Pb estiveram acima do índice ERM indicando que os sedimentos do rio Pará estão contaminados por este metal.

Em suma, pode-se inferir que a área de estudo encontra-se impactada pela presença de derivados de petróleo e metais pesados. Sendo que as possíveis fontes para estes poluentes são a atividade portuária e o lançamento de esgotos *in natura* no rio Pará.

Referências bibliográficas

- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B. D.; Rodríguez-Sierra, C. J. (2006) Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* v. 141. n.2. p336-342.
- Bícego, M. C.; Seyffert, B. H.; Martins, C. C.; Filman, G. (2008) Poluição por petróleo. In: Batista Neto, J. A.; Wallner-Kersanach, M.; Patchineelam, S. M. *Poluição Marinha*. Ed. Interciência. p77 - 96.
- Buruaem, L. M.; Hortellani, M. A.; Sarkis, J. E.; Costa-Lotufo, L. V.; Abessa, D. M.S. (2012) Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. v.64. n.3. p. 479-488.
- Celino, J.J.; Triguís, J. A.; Veiga, I. G. Queiroz, A. F. S. (2008) Biomarcadores e “fingerprints”

- de hidrocarbonetos nos sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*. v.38. n.2. p.186-196.
- Colombo, J. C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M. (1989) Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes, Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* v.23. p.888-894
- Cooper, J. J. & Bray, E. E.A (1963) Postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,. v. 27. p.1113-1127.
- Gao, X.; Chen, S.; Xie, X.; Long, A.; Fujun, M. A. (2007) Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*. v.148 n.1. p.40-47.
- Gregório, A. M. da S. & Mendes, A. C. (2009) Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajara Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*. v.29. p 609–618.
- Harris, K. A.; Yunker, M; B. Dangerfield, N.; Ross, P. S. (2011) Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution* v.159. n.10. p2665-2674.
- Ip, C. C. M.; Li, X. D., Zhang, G., Wai, O. W-H.; Li, Y.-S. (2007) Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution* v.147. n.2. p.311-323.
- Larson, R. & Farber, B. (2010) *Estatística aplicada*. Trad. Luciana Paulete Viana. 4 ed. São Paulo. Editora Pearson Prentice Hall, 637p.
- Lecaros, O. P.; Alberti, P.; Astorga, M. S. (1991) Hidrocarburos parafínicos em águas del Estrecho de Magallanes. *Revista de Biología Marina*. v.26. n.1. p.61-74.
- Lima, M. O.; Santos, E. C. O.; Jesus, I. M.; Medeiros, A. C.; Faial, K. C. F.; Alves, C.N. (2011) Assessment of surface water in two Amazonian rivers impacted by industrial wastewater, Barcarena City, Pará State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v.22. p.1493-1504.
- Long, E.; Macdonald, D.; Smith, S.; Calder, F. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* v.19. n.1. p81-97.
- Paz, A. C.; Frédou, F. L.; Frédou, T. (2011) Caracterização da atividade pesqueira em Vila do Conde (Barcarena, Pará), no estuário amazônico. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas*. v.6. p307-318.
- Pozebon, D.; Lima, E. C.; Maia, S. M.; Fachel, J. M. G. (2004) Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*. v.84. n.1. p53-61.
- Ramos, J. F. F. (2004) Poluição e contaminação da orla de Belém-PA. In: *A questão da água na grande Belém*. Casa de Estudos Germânicos (Fundação Heinrich Boll). p121-148.
- Readman, J. W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. P.; Catinni, C.; Mee, L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. v.44. p.48–62.
- Siqueira, G. W., Pereira, S. F. P., Aprile, F. M. (2006) Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas. *Acta Amazonica*. v.36: p.321-326.
- Souza Filho, P .W. M.; Prost, M. T. R. C.; Miranda, F. P.; Sales, M. E. C.; Almeida, E. F.; Nascimento Junior, W. R. (2009) Environmental sensitivity index (ESI) mapping of oil spill in the Amazon coastal zone: the PIATAM Mar project. *Revista Brasileira de Geofísica*. v.27. n.1. p.7-22.
- Tarozo, R.; Frena, M.; Madureira, L. A. S. (2010) Geochemical markers as a tool to assess

- sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21: 2308-2318.
- US EPA – 3540C. (1986) Soxhlet extraction. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. v. I-B *Environmental Protection Agency*.
- US EPA 3610B. (1986) Alumina cleanup. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B *Environmental Protection Agency*.
- US EPA 3630C. (1986) Silica gel cleanup. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B *Environmental Protection Agency*.
- Wagener, A. D. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. D.; Farias, C. O.; Cordeiro, L.; Luz, L. G.; Baeta, A. P.; Kalas, F. A. (2011) Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. v.62. n.8. p.1877-1882.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D. S. (1999) Oil Spill identification. *Journal of Chromatography A*, v.843. n.1-2. p369–411.
- Van Griethuysen, C.; Luitwieler, M.; Joziassse, J.; Koelmans, A. A. (2005) Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environmental Pollution*. 137(2): 281-294.
- Zanardi-Lamardo, E.; Bicego, M. C.; Weber, M. C; Roland, R. 2013. The fate of an oil spill in São Sebastião channel: a case study. *Brazilian Journal of Oceanography*. v.61. p.93-104.

-
1. Geólogo, mestre em aquicultura e recursos aquáticos tropicais e doutorando em agronomia pela Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA). E-mail: ederuepa@gmail.com
 2. Engenheira ambiental, mestre em aquicultura e recursos aquáticos tropicais, doutoranda em Ciências - Desenvolvimento Sócioambiental pela Universidade Federal do Pará (UFPA). E-mail: gilmara.oliveira@ufra.edu.br
 3. Biólogo, doutor em Oceanografia pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Professor adjunto da Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA). E-mail: nuno.melo@ufra.edu.br
-

Revista ESPACIOS. ISSN 0798 1015
Vol. 38 (Nº 39) Año 2017

[Índice]

[En caso de encontrar algún error en este website favor enviar email a webmaster]