

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS

EDER SILVA DE OLIVEIRA

ASSOCIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E METAIS PESADOS
NA ZONA PORTUÁRIA DE VILA DO CONDE, BARCARENA-PARÁ:
CONCENTRAÇÃO, COMPOSIÇÃO E RISCOS ASSOCIADOS AO
ECOSSISTEMA AQUÁTICO.

BELÉM

2012

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS**

EDER SILVA DE OLIVEIRA

**ASSOCIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E METAIS PESADOS
NA ZONA PORTUÁRIA DE VILA DO CONDE, BARCARENA-PARÁ:
CONCENTRAÇÃO, COMPOSIÇÃO E RISCOS ASSOCIADOS AO
ECOSSISTEMA AQUÁTICO.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Aqüicultura e Recursos Aquáticos Tropicais: área de concentração Ecologia Aquática, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Nuno Filipe Alves Correia de Melo.

BELÉM

2012

Oliveira, Eder Silva de

Associação de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de Vila do Conde, Barcarena - Pará: concentração, composição e riscos associados ao ecossistema aquático./ Eder Silva de Oliveira. - Belém, 2012.

97 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Aqüicultura e Recursos Aquáticos Tropicais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, 2012.

Ecologia Aquática. 2. Ecossistema aquático. 3. Qualidade da água – Avaliação.

I. Título

CDD: 577.6

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS

EDER SILVA DE OLIVEIRA

ASSOCIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E METAIS PESADOS
NA ZONA PORTUÁRIA DE VILA DO CONDE, BARCARENA-PARÁ:
CONCENTRAÇÃO, COMPOSIÇÃO E RISCOS ASSOCIADOS AO
ECOSSISTEMA AQUÁTICO.

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Aqüicultura e Recursos Aquáticos Tropicais: área de concentração Ecologia Aquática, para obtenção do título de Mestre.

Aprovado em junho 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nuno Filipe Alves Correia de Melo - Orientador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Profa. Dra. Maria de Lourdes Souza Santos – 1º Examinador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Profa. Dra. Hebe Morganne Campos Ribeiro – 2º Examinador
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ

Profa. Dra. Lucy Anne Cardoso Lobão Gutierrez – 3º Examinador
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Gilmara Oliveira e ao meu filho Daniel Oliveira, meus dois amores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus por cuidar de mim em todas as coisas.

A Universidade Federal Rural da Amazônia e ao Curso de Pós-Graduação em Aqüicultura e Recursos Aquáticos Tropicais pela oportunidade de elaboração desta dissertação.

A Universidade do Estado do Pará pelo apoio financeiro nas análises e pela bolsa de Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr^o Nuno Filipe Alves Correia de Melo pela dedicação e paciência ao me orientar.

Ao Laboratório de Hidrocarbonetos da Universidade do Estado do Pará, na pessoa da Profa. Dra. Hebe Ribeiro por todo apoio e infra-estrutura na parte analítica.

Ao meu amigo Homero Vilar Corrêa pelo incentivo, atenção, amizade e apoio em todas as situações.

Ao meu amigo Prof. Msc. Marcelo Augusto Moreno da Silva Alves, pelo auxílio, amizade e apoio através da concessão das instalações do Laboratório de Geologia de Ambientes Aquáticos – LGAA – UFRA.

Aos colegas de pós-graduação: Caio Brito Lourenço e Francisco Estevam Martins pela ajuda na parte estatística e coletas de campo.

Aos meus pais José Gonçalves de Oliveira (in memorian) e Cecília Silva de Oliveira pelo esforço e, amor e dedicação em minha criação.

Aos alunos do curso de Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Pará, Ronald Leão, Deyvisson Lira, Ruy Paixão pelo apoio nos procedimentos analíticos e coletas de campo.

Um agradecimento especial a Gilmara Oliveira, esposa amada, que em todos os momentos esteve junto comigo e pelo auxílio na dissertação.

EPIGRAFE

E sabemos que todas as coisas contribuem juntamente para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles que são chamados segundo o seu propósito. (*Romanos 8:28*).

RESUMO

A contaminação de ambientes estuarinos tem se tornado um problema sério em varias partes do mundo, pois suas características ecológicas podem ser facilmente modificadas por influencias antrópicas. Neste contexto as áreas portuárias merecem destaques por introduzirem nestes ecossistemas hidrocarbonetos derivados de petróleo e metais pesados. Estes poluentes tendem a se acumular nos sedimentos de fundo dos ecossistemas aquáticos, tais sedimentos tornam-se alvo de intensas pesquisas por acumularem, ao longo dos anos, as informações a respeito da dinâmica dos contaminantes no ambiente aquático. Sendo assim o presente trabalho consistiu em analisar hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados nos sedimentos de fundo rio Pará, na zona portuária de Vila do Conde, localizada no município de Barcarena-Pará. A análise cromatográfica mostrou que os hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) ficaram na faixa de 1,52 – 7,16 mg.kg⁻¹ e a MCNR ficou na faixa de 5,21 – 10, 27 mg.kg⁻¹, indicando possível fonte de contaminação por petróleo nos sedimentos analisados. Ficou bem evidente, através dos índices de avaliação, a presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica recente nas amostras. A análise espectrometria mostrou o Cd com média de 1,68 mg.kg⁻¹; Co com média de 3,08 mg.kg⁻¹; Cr com média de 109,37 mg.kg⁻¹; Cu com média de 8,13 mg.kg⁻¹; Ni com média de 11,24 mg.kg⁻¹; Pb com média de 122,62 mg.kg⁻¹ e o Zn com média de 17,74 mg.kg⁻¹. A análise de correlação mostrou-se significativa principalmente entre os elementos Cr, Pb e Zn com os n-alcenos, o que possivelmente indica a mesma fonte de contaminação, fato este demonstrado pela Análise de Componentes Principais, na qual o Zn e Cr estiveram mais significativos nos sedimentos estudados e para o ecossistema local em termos de contaminantes, bem como demonstrou que os pontos 3 e 5 são os mais impactados. De um modo geral os sedimentos do rio Pará encontram-se afetados por contaminantes orgânicos e metálicos, estes inclusive apresentando valores acima do índice de referencia ERL para os metais Ni, Cd e Cr e acima do índice ERM para o Pb, classificando os sedimentos do rio Pará, na zona portuária de Vila do Conde como contaminados.

Palavras – chave: hidrocarbonetos, metais pesados, cromatografia, componentes principais

ABSTRACT

The contamination on estuarine environments has become a serious problem on different places in all parts of the world, because your ecological characteristics can be easily changed for the human actions. On this context the port areas need a specific look, because its introduction hydrocarbons from petroleum and heavy metals on this ecosystems. Normally, this contaminants are accumulate on bottom sediment of aqua ecosystems, its sediments was target of so many researches because serves as a testimony, through the years, keep information's, of the different process in aquatic systems. Due to this, the currently thesis becomes into analysis of aliphatic hydrocarbon (n-alkanes) and heavy metals on bottom sediment of a Pará river on port zone of Vila do Conde located on Barcarena city in Pará state. The chromatographed analysis show us that the aliphatic hydrocarbons (n-alkanes) was between the 1,52 – 7,16 mg.kg⁻¹ range and the MCNR was in the 5,21 – 10, 27 mg.kg⁻¹, what possibly indicated a contamination from petroleum on analyzed sediments. Through evaluation parameters, was clearly evidenced the occurrence of hydrocarbons of recent petrogenic origin in the samples. The spectrometry analysis show the Cd element with 1,68 mg.kg⁻¹ average; Co with 3,08 mg.kg⁻¹ average; Cr with 109,37 mg.kg⁻¹; Cu with 8,13 mg.kg⁻¹ average; Ni with 11,24 mg.kg⁻¹ average; Pb with 122,62 mg.kg⁻¹ average and Zn with 17,74 mg.kg⁻¹ average. The correlation analysis show the significance mainly for Cr, Pb and Zn elements, this is a possible indication of same contamination origin, and the Principal Components Analysis show this fact, where the Zn and Cr had more significance on sediments studied and for local ecosystem on terms of contamination. This analysis shows too that the spots 3 and 5 were the most impacted. Generally the sediments of Pará river are affected for organic and metallic contaminants, and those presenting values above for ERL reference index, to Ni, Cd and Cr metals, and for the ERM index above to the Pb, which can classify the Pará river's sediments, on Vila do Conde port zone, as being contaminated.

Keywords: hydrocarbons, heavy metals, chromatography, principal components.

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
I – INTRODUÇÃO	15
II – REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 – PETRÓLEO	17
2.1.2 – Efeito do Petróleo no Ambiente.....	18
2.1.3 – Hidrocarbonetos Alifáticos de Petróleo	21
2.1.4 – Alcanos	22
2.1.5 – Alcenos	23
2.1.6 – Cicloalcanos	23
2.1.7 – Biomarcadores	24
2.1.8 – Hidrocarbonetos nos Ecossistemas Costeiros.....	25
2.2 – METAIS PESADOS NO AMBIENTE AQUÁTICO	29
2.3 – CARACTERÍSTICAS DOS METAIS PESADOS	31
2.3.1 – Cádmio (Cd).....	31
2.3.3 – Cromo (Cr)	33
2.3.4 – Cobre (Cu).....	33
2.3.5 – Níquel (Ni)	34
2.3.6 - Chumbo (Pb).....	35
2.3.7 - Zinco (Zn)	36
III – OBJETIVOS	38
3.1 – OBJETIVO GERAL	38
3.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
IV – MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 – ÁREA DE ESTUDO	39
4.1.1 – ESTUÁRIO DO RIO PARÁ.....	40
4.1.2 – ZONA PORTUÁRIA DE VILA DO CONDE	40
4.1.3 – CLIMA E VEGETAÇÃO	41

4.1.4 – GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL	42
4.1.5 – AMOSTRAGEM SEDIMENTOS DE FUNDO	43
4.2 – ANÁLISES EM LABORATÓRIO	44
4.2.1 – Análise de Hidrocarbonetos	44
4.2.1.1 – Extração dos Sedimentos	44
4.2.1.2 – Quantificação dos n-Alcanos e Mistura Complexa Não Resolvida	46
4.2.1.3 – Índices de Avaliação para Hidrocarbonetos.....	47
4.2.2 – Análise Química de Metais Pesados	49
4.3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	49
4.3.1 – Correlação Linear	49
4.3.2 - Análise de Componentes Principais (ACP)	50
5 – RESULTADOS	52
5.1 - HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	52
5.2 – MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR).....	56
5.3 – ÍNDICES DE AVALIAÇÃO.....	56
5.4 – METAIS PESADOS	59
5.5 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	63
5.5.1 – Correlação Linear	63
5.5.2 – Análise de Componentes Principais.....	64
6 – DISCUSSÃO	68
6.1 – HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	68
6.2 – MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR).....	69
6.3 – ÍNDICES DE AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	69
6.4 – METAIS PESADOS	72
6.5 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	77
7 – CONCLUSÕES	79
8 – RECOMENDAÇÕES	80
9 – REFERÊNCIAS.....	81
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de dissipação de machas de óleo	19
Figura 2 – Equação do índice de Preferência de Carbono (IPC)	21
Figura 3 – Modelos de bola e vareta para três alcanos simples	23
Figura 4 – Cicloalcanos	24
Figura 5 – Processo de geração do pristano e fitano	25
Figura 6 – Mapa de localização da área de estudo	39
Figura 7 – Mapa de localização dos pontos amostrados	43
Figura 8 – Coluna de extração Soxhlet.	44
Figura 9 – Cálculos efetuados na quantificação de n-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR).	46
Figura 10 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 1.	53
Figura 11 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 2.	53
Figura 12 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 3.	53
Figura 13 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 4.	54
Figura 14 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 5.	54
Figura 15 – Distribuição dos n-alcanos no ponto 6.	54
Figura 16 – Distribuição da MCNR nos pontos analisados.	55
Figura 17 – Distribuição do Índice de preferência de carbono – IPC na área de estudo.	57
Figura 18 – Distribuição da Razão Pristano/Fitano na área de estudo.	57
Figura 19 – Distribuição das razões de N_{c17} /Pristano e N_{c18} /Fitano na área de estudo.	57
Figura 20 – Valores de cádmio na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos.	59
Figura 21 – Valores de cromo na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos.	59

Figura 22 – Valores de cobre na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.	60
Figura 23 – Valores de níquel na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.	60
Figura 24 – Valores de chumbo na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.	61
Figura 25 – Valores de zinco na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.	62
Figura 26 – Análise de componentes principais com a distribuição dos pontos amostrais e as variáveis ao longo dos eixos da componente 1(CP1) e componente 2 (CP2).	64
Figura 27 – Análise de componentes principais com a distribuição dos pontos amostrais e as variáveis ao longo dos eixos da componente 2 (CP2) e componente 3 (CP3).	65
Figura 28 – Loadings das variáveis em relação a CP1, mostrando as variáveis significantes acima do valor zero (eixo X).	65
Figura 29 – Loadings das variáveis em relação a CP2, mostrando as que não existem variáveis significantes acima do valor zero (eixo X).	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fonte e distribuição dos n-alcanos de origem biogênica.	20
Tabela 2 – Frações Típicas Obtidas pela Destilação do Petróleo.	22
Tabela 3 – Aporte de Hidrocarbonetos de petróleo para os oceanos.	26
Tabela 4 – Média do aporte de hidrocarbonetos de 1990-1999 em 10^3 t/ano.	27
Tabela 5 – Principais acidentes com embarcações no mundo e na área de estudo.	28
Tabela 6 – Valores de referência para qualidade de sedimentos marinhos e estuarinos.	37
Tabela 7 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados.	42
Tabela 8 - Resultado de hidrocarbonetos alifáticos, Σ dos alcanos e Mistura Complexa Não Resolvida.	52
Tabela 9 – Índice de avaliação de hidrocarbonetos na área de estudo.	56
Tabela 10 – Resultados de metais pesados Zona Portuária de Vila do Conde expressos em mg.kg^{-1} .	58
Tabela 11 – Matriz de correlação entre as variáveis (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e n-Alcanos).	62
Tabela 12 – Matriz de correlação entre as variáveis (loadings) e a CP1 e CP2.	63

I – INTRODUÇÃO

Os ambientes estuarinos tem se tornado foco de inúmeros estudos, devido à sua importância biológica, como zonas de alta produtividade, e sua vulnerabilidade as atividades humanas que pressionam esse complexo ecossistema. Celino et al., (2008) enfatiza que a contaminação desses ambientes tem se tornado um problema sério em muitas partes do mundo, pois as estruturas complexas e características dinâmicas desses ambientes podem ser facilmente modificadas por influências antropicas.

Campos (2010) define estuário como um corpo d' água costeiro semi-fechado que tem conexão aberta com o mar sendo que a água do mar sofre diluição gradativa devido à mistura com a água doce proveniente desse corpo d' água, ou ainda que a salinidade do corpo d' água costeiro seja significativamente diferente da salinidade do oceano aberto. Dentre os diversos sistemas estuarinos existentes no mundo, o estuário Amazônico constitui-se em um dos maiores, haja vista o volume de água que flui para o oceano Atlântico. Dentro desse sistema estuarino encontra-se a metrópole mais industrializada da região Norte, a cidade de Belém, Estado do Pará (VIANA, 2011).

Inserida na Região metropolitana de Belém encontra-se o município de Barcarena, banhado pelo rio Pará, pertencente a uma região estuarina dominada por um regime de mesomaré com alcance médio de 3m (SOUZA FILHO et al., 2009). O município de Barcarena é marcado pela intensa atividade industrial, caracterizada pelas indústrias de mineração e pelo escoamento da produção dessas indústrias, através do Porto de Vila do Conde, localizado no município de Barcarena a cerca de 40 km a oeste do município de Belém. O porto de Vila do Conde é considerado o maior porto industrial do Estado do Pará, responsável pelo escoamento da produção das diversas indústrias do alumínio que operam no município (PAZ, et al., 2011). Ainda segundo os autores, estes chamam atenção para o derramamento de produtos químicos, nos últimos anos, o que contabilizou vários acidentes ambientais, tornando Vila do Conde uma área potencial de risco de poluição. Dentre os poluentes lançados no ambiente aquático, merecem destaque para área de Vila do Conde, os hidrocarbonetos derivados de petróleo e os metais pesados, tendo em vista a atividade portuária.

O petróleo é constituído principalmente de hidrocarbonetos, podendo também conter metais pesados como níquel, vanádio, cromo e ferro. Tanto hidrocarbonetos como os metais pesados oferecem sérios riscos ao ambiente aquático, aqueles são altamente tóxicos podendo ser absorvidos pelos organismos através dos tecidos, brânquias, por

ingestão direta da água ou de alimento contaminado (BÍCEGO et al., 2008). Os metais pesados podem sofrer o fenômeno de biomagnificação que consiste no enriquecimento do elemento através das cadeias alimentares interligadas, resultando de uma seqüência de etapas de bioacumulação que ocorrem ao longo da cadeia (BAIRD, 2004). Estes poluentes, ao longo dos anos, tendem a se acumular no sedimento de fundo dos ambientes aquáticos, o que torna tais sedimentos uma importante matriz de estudo para investigar o incremento desses poluentes nos ecossistemas aquáticos. O presente trabalho consistiu em avaliar as concentrações de hidrocarbonetos e metais pesados, presentes nos sedimentos de fundo da Zona Portuária de Vila do Conde, Barcarena-PA.

II – REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 – PETRÓLEO

O petróleo é um líquido oleoso, normalmente com densidade menor que a da água, de coloração normalmente preta. Existem diversas teorias sobre a origem do petróleo, todavia a mais aceita é a origem orgânica, onde o petróleo e o gás natural são combustíveis fósseis oriundos da deposição da matéria orgânica, decomposição por bactérias anaeróbias e posterior soterramento com sedimentos lacustres e marinhos, que vão sofrer transformações diagenéticas a temperaturas menores que 150°C com a quebra das cadeias carbônicas maiores e a completa modificação da matéria orgânica, perda de componentes voláteis, concentração de carbono e sua completa modificação para hidrocarbonetos (TAIOLI, 2003).

Para se ter uma jazida de petróleo, são necessárias condições especiais como: fonte de matéria orgânica, ambiente anóxico, soterramento do material biológico, tempo geológico para que os processos diagenéticos possam atuar, rocha porosa para armazenar o petróleo e rocha capeadora para impedir a migração a camadas mais externas (TAIOLI, 2003).

Como as condições ambientais são únicas em cada jazida, portanto cada óleo apresentará diferentes características físicas e químicas. Assim sendo, não se pode definir uma composição precisa para o petróleo, uma vez que não existem dois óleos iguais.

Os hidrocarbonetos de petróleo são compostos orgânicos de carbono e hidrogênio com diferentes configurações estruturais, dividindo-se em duas famílias: Hidrocarbonetos alifáticos e os aromáticos. Os alifáticos são subdivididos em três classes principais: Alcanos, alcenos e os cicloalcanos. Os alcinos são outro tipo de hidrocarbonetos alifáticos não encontrados no petróleo (POTTER e SIMMONS, 1998).

Em nível molecular, os compostos alifáticos e aromáticos diferem pelos padrões dos átomos de carbono. As moléculas aromáticas têm estrutura em anel e são basicamente planas e simétricas. As ligações aromáticas carbono-carbono são chamadas de ligações ressonantes, onde os elétrons são compartilhados entre os átomos, neste sentido os elétrons são “deslocalizados”, dando ao composto maior estabilidade química.

O padrão de ligação das estruturas aromáticas contribui para sua polaridade moderada, onde as nuvens de elétrons em torno da molécula podem ser deformadas pela carga molecular adjacente. Isto resulta em sítios positivos e negativos na molécula. Já os

hidrocarbonetos alifáticos são apolares ou ligeiramente polares (POTTER e SIMMONS, 1998).

A polaridade dos hidrocarbonetos governa o grau em que as moléculas interagem entre si e com a água. Geralmente, com o aumento da polaridade, aumenta a interação da molécula com a água e sua solubilidade, resultando que os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis que os alifáticos (POTTER e SIMMONS, 1998).

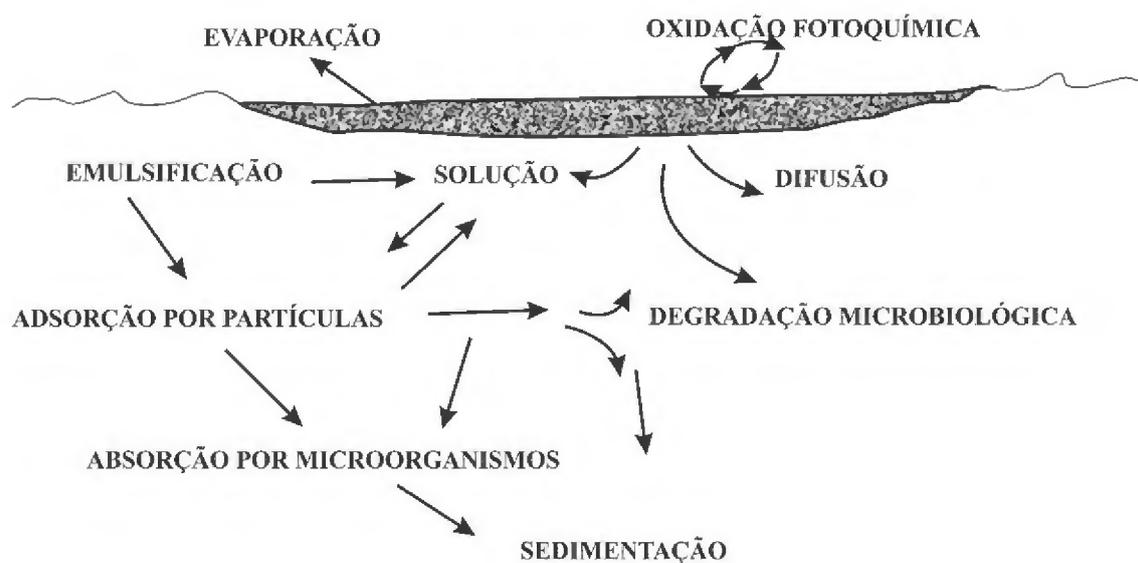
2.1.2 – Efeito do Petróleo no Ambiente

Ao ser introduzido no ambiente aquático o petróleo sofre mudanças nas suas propriedades físicas e químicas, como resultado de vários processos de degradação, solubilização, remoção, oxidação fotoquímica, emulsificação, etc. (Figura 1).

A ação do vento promove o espalhamento do óleo na superfície da água, sendo transportado pela ação das marés, ondas e pelo vento. O vento promove boa parte da perda por evaporação do volume de óleos leves e médios (NRC, 2003).

O restante do óleo que fica no ambiente aquático é incorporado ao material particulado e aos organismos e posteriormente sedimenta. Os organismos vão promover a degradação biológica do óleo dependendo do tamanho da população, variedade de espécies, nutrientes, quantidade de O₂ dissolvido. Este processo é relativamente lento, pois depende de variáveis muitas vezes não disponíveis como é o caso de nutrientes e O₂ (NRC, 2003).

Nos ambientes costeiros, como estuários, baías e mangues, os processos de difusão e efeito das correntes, que promovem o decréscimo da concentração do óleo no ambiente, são dificultados pela baixa energia do ambiente, pois uma vez o derrame de óleo ocorrendo na costa ou próximo dela, o ambiente costeiro favorecerá a permanência deste óleo no ecossistema, pois neste ambiente a porosidade dos sedimentos, presença de organismos, tipo de vegetação, etc., vão absorver os compostos mais pesados do óleo (NRC, 2003).



Difusão: Aumenta a área de superfície promove a dissipação.

Evaporação: Remove os voláteis, aumenta a viscosidade da mancha.

Solução: Remove os saturados e aromáticos de peso leve.

Oxidação fotoquímica: Reação de condensação, formação de compostos polares voláteis e não voláteis.

Emulsificação: Formação de mousse.

Adsorção de partículas: Agregados de componentes solúveis (alcanos, cicloalcanos e aromáticos pesados).

Sedimentação: Retirada da coluna de água.

Degradação microbiológica: Alcanos > alcenos > aromáticos > cicloalcanos.

Absorção por microorganismos: Acúmulo seletivo em tecidos, agregação em restos fecais.

Figura 1 – Processos de dissipação de manchas de óleo. Modificado de (UNEP/IOC/IEAEA, 1992).

De acordo com NRC (1985) e NRC (2003) é necessário um longo tempo (em torno de 10 anos), para que os efeitos nas comunidades aquáticas impactadas pela poluição por hidrocarbonetos sejam sanados à condição de pré-derrame, mas isto é muito variável, pois depende de vários fatores como, por exemplo, o tipo de óleo (suas características físicas e químicas), volume derramado, tipo de área atingida, etc.

Das diversas frações do petróleo, as que apresentam menor peso molecular possuem maior efeito tóxico, pois são mais solúveis e sendo, portanto mais facilmente absorvidas pela biota (GESAMP, 1993).

As fontes destes compostos para o ecossistema são as mais variadas (Tabela 1). Portando é importante tentar identificar estas fontes de hidrocarbonetos no ecossistema.

De acordo com Hong, et al., (2003), as cadeias saturadas de hidrocarbonetos no petróleo (n-alcenos), podem ter de 2 a mais de 60 carbonos, com distribuição regular entre cadeias de hidrocarbonetos pares e ímpares, não havendo predominância de n-alcenos pares ou ímpares.

Já nos hidrocarbonetos de origem biogênica, existe a predominância de n-alcenos lineares ímpares, alcenos e monometilalcenos. Em algas marrons e vermelhas existe a predominância de n-pentadecano e n-heptadecano, respectivamente. Em algas bentônicas e no fitoplâncton marinho existe a predominância de n-alcenos ímpares, na faixa de nC₁₅ e nC₂₁ (YOUNGBLOOD e BLUMER, 1975; BLUMER, GUILLARD e CHASE, 1971). Já em hidrocarbonetos de fonte biogênica terrestre, existe a predominância de n-alcenos ímpares, porém na faixa de nC₂₃ e nC₃₅, oriundos de contribuição de vegetais superiores (Tabela 1).

Tabela 1 – Fonte e distribuição dos n-alcenos de origem biogênica.

Tipos de Organismos	n-Alcanos dominantes	Ambiente
Algas	nC ₁₇	Pelágico
Algas Marrons	nC ₁₅	Bentônico
Algas Vermelhas	nC ₁₇	Bentônico
Bactérias fotossintetizantes	nC ₁₇ – nC ₂₆	Pelágico
Bactérias anaeróbias	nC ₁₇ – nC ₂₅	Bentônico
Fungos	nC ₂₉	-
Plantas superiores	nC ₂₃ – nC ₃₅	Terrestre
Zooplâncton	nC ₁₈ – nC ₂₄	Pelágico

Fonte: PHILP, 1985, apud BÍCEGO et al., 2008.

A produção natural de compostos com números ímpares e pares é utilizada na distinção entre o aporte petrogênico e biogênico, seja este último aquático ou terrestre. Esta distinção se baseia na relação entre os compostos pares e ímpares e é expressa pela equação do Índice de Preferência de Carbono (IPC), sendo que os valores próximos de 1 (um) indicam aporte petrogênico, onde não há preferência entre compostos pares e ímpar (Figura 2). Para valores na faixa de 3-5 de IPC atribui-se contribuição biogênica para os hidrocarbonetos (BÍCEGO et al., 2008)

Pode-se então, para efeito de identificação da fonte dos hidrocarbonetos alifáticos, considerar as peculiaridades descritas anteriormente. Todavia deve-se lembrar de que o petróleo no ambiente está sujeito a processos de transformações biogeoquímicas. Então o óleo bruto derramado perderá compostos leves por evaporação e o restante do óleo no ambiente sofrerá transformações bioquímicas (MASSONE, 2004).

$$IPC_a \longrightarrow_b = 0,5x \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right]$$

Figura 2 – Equação do índice de Preferência de Carbono (IPC), onde a e b são n-alcanos pares. Modificado de Cooper & Bray (1963).

Outro componente encontrado na fração saturada e que auxilia na identificação das fontes dos hidrocarbonetos é a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) ou UCM (Unresolved Complex Mixture). Esta fração do óleo é normalmente mencionada como um conjunto de compostos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por cromatografia (individualizados no cromatograma). A MCNR é um dos mais convincentes indicadores da contaminação por petróleo em água e sedimentos e se caracteriza pela elevação da linha base do cromatograma (VOLKMAN, et al., 1992; BURNS et al., 2003).

Ao longo do tempo os processos intempéricos atuantes no óleo reduzem a concentração dos n-alcanos mais lábeis, ficando MCNR em maior concentração. A razão da fração resolvida (FR) do cromatograma e a MCNR é utilizada como indicador de aporte petrogenico e intemperismo (READMAN et al., 2002; WANG, et al., 1999).

2.1.3 – Hidrocarbonetos Alifáticos de Petróleo

Os hidrocarbonetos alifáticos presentes no petróleo podem ser de cadeia normal (alcanos - parafinas), ramificada (isoprenóides) e de cadeia cíclica (naftenos).

Os diversos componentes do petróleo são obtidos por destilação, cujo objetivo é separar as frações baseado na volatilidade de seus componentes. Uma separação

completa das frações é inviável, sendo que mais de 500 compostos diferentes estão contidos nos destilados do petróleo, com ponto de ebulição abaixo de 200°C (Tabela 2). Assim, as frações consideradas contêm misturas de alcanos e estas misturas são adequadas para uso como combustível, solventes e lubrificantes, que são os principais usos do petróleo (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Tabela 2 – Frações Típicas Obtidas pela Destilação do Petróleo.

Intervalo de ebulição da fração em °C	Número de átomos de carbono por molécula	Utilização
Abaixo de 20	C-C ₄	Gás natural, gás engarrafado, indústria petroquímica.
20-60	C ₅ -C ₆	Éter de petróleo, solventes.
60-100	C ₆ -C ₇	Ligroína, solventes.
20-200	C ₅ -C ₁₀	Gasolina (gasolina destilada)
175-325	C ₁₂ -C ₁₈	Querosene e combustível de motor a jato.
250-400	C ₁₂ e mais	Gasóleo, óleo combustível e óleo diesel
Líquidos não-voláteis	C ₂₀ e mais	Óleo mineral refinado, óleo lubrificante, graxa.
Sólidos não-voláteis	C ₂₀ e mais	Cera de parafina, asfalto, alcatrão.

Fonte: SOLOMONS e FRYHLE (2001)

2.1.4 – Alcanos

Os alcanos contêm uma ligação C-C, sendo que o alcano mais simples é o metano (CH₄), que é composto de um único átomo de carbono e quatro átomos de hidrogênio. O etano é o alcano com dois átomos de carbonos na cadeia e seis átomos de hidrogênio adjacentes (C₂H₆), sendo que os carbonos então ligados entre si e com os átomos de hidrogênio, cada carbono está ligado a três hidrogênios. A série homologa de alcanos de cadeia linear continua com propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), pentano (C₅H₁₂) e assim por diante, onde os carbonos estão ligados em cadeia linear e contínua (Figura 3) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

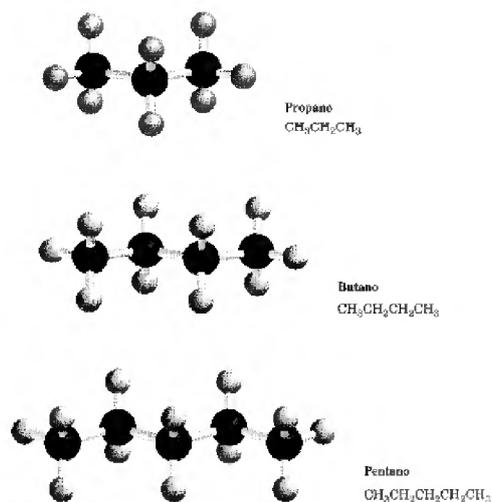


Figura 3 – Modelos de bola e vareta para três alcanos simples (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

2.1.5 – Alcenos

Os alcenos são hidrocarbonetos que contêm menos hidrogênio ligado aos carbonos em relação aos seus correspondentes alcanos. Isto é devido à ocorrência de uma ou mais ligações duplas entre os átomos de carbono na estrutura. Um alceno é a forma insaturada de alcanos saturados correspondentes. O buteno é descrito pela fórmula C_4H_8 , enquanto o butano é descrito por C_4H_{10} . Os alcenos que contêm duas duplas ligações são denominados dienos. Quando as duas duplas ligações estão separadas por uma ligação simples, estes são chamados de dienos conjugados (POTTER e SIMMONS, 1998).

2.1.6 – Cicloalcanos

São alcanos de cadeias cíclicas, onde os átomos de carbono formam estruturas cíclicas. A nomenclatura dos cicloalcanos é a mesma que dos alcanos acrescentado prefixo ciclo (Figura 4). Assim, um dos anéis de cinco carbono-alceno é denominado de cicloalceno (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio podem ser encontrados em concentrações significativas no petróleo bruto e em alguns combustíveis mais pesados.

Metais pesados também são encontrados no petróleo na forma de sais de ácido carboxílico ou como quelatos. O níquel e o vanádio são predominantes, ocorrendo em maior concentração no óleo bruto e óleos combustíveis residuais (POTTER e SIMMONS, 1998).

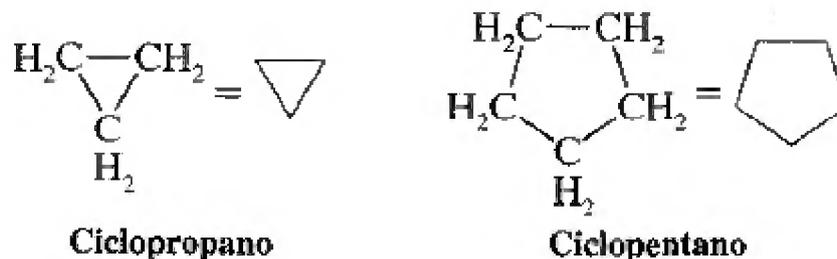


Figura 4 – Cicloalcanos (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

2.1.7 – Biomarcadores

Biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos orgânicos encontrados no ambiente (sedimentos, óleos, etc.) cuja importância na geoquímica do petróleo e ambiental se deve ao fato de que estes compostos apresentam estruturas moleculares de sua fonte (organismos) pouco ou não alteradas pelo processo de transformação da matéria orgânica, mantendo suas estruturas básicas de carbono preservadas. Assim sendo, as estruturas carbônicas dos biomarcadores presentes nos ambientes, podem ser correlacionadas as estruturas de compostos precursores sintetizados pela biota (REGATO, 2008)

Dentre os diversos biomarcadores estudados tem-se o fitano ($n\text{C}_{20}$) e o pristano ($n\text{C}_{19}$). Estes isoprenóides são encontrados dentro da fração saturada dos hidrocarbonetos, comumente utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica. O Fitano é raramente biogênico, mas comumente encontrado em óleo cru, enquanto que o pristano, embora presente no petróleo tem origem biogênica, ocorrendo na biota de sedimentos recentes (STEINHAEUER, et al., 1994)

Estes compostos se originam do fitol, produto da decomposição da clorofila (Figura 5). Em ambientes oxidantes, com abundância de O_2 dissolvido, o fitol é oxidado, formando o ácido fitênico e posteriormente pristano. Em ambientes redutores, com pouca ou total ausência de O_2 dissolvido, o fitol é reduzido a diidrofital e sendo transformado em fitano (REGATO, 2008).

Outra fonte de pristano para o ambiente aquático, principalmente oceânico são os copépodos, pois servem como importante elo na cadeia trófica, sendo que a síntese de pristano por estes crustáceos é uma das mais importantes fontes deste hidrocarboneto (MASSONE, 2004).

Os isoprenóides também são mais resistentes a degradação, fazendo com que sua relação com os n-alcanos nC_{17} e nC_{18} possa ser utilizada como indicativo da degradação, uma vez que existe um crescimento relativo ao longo do tempo do composto menos degradável (pristano e fitano) em relação ao mais degradável (nC_{17} e nC_{18}).

Assim sendo a relação pristano/fitano, indica o ambiente de formação dos hidrocarbonetos, seja de petróleo ou biogênico. Em sedimentos considerados limpos valores maiores que 1 são normalmente encontrados, sendo aproximadamente entre 3 e 5 (STEINHAUER, et al., 1994).

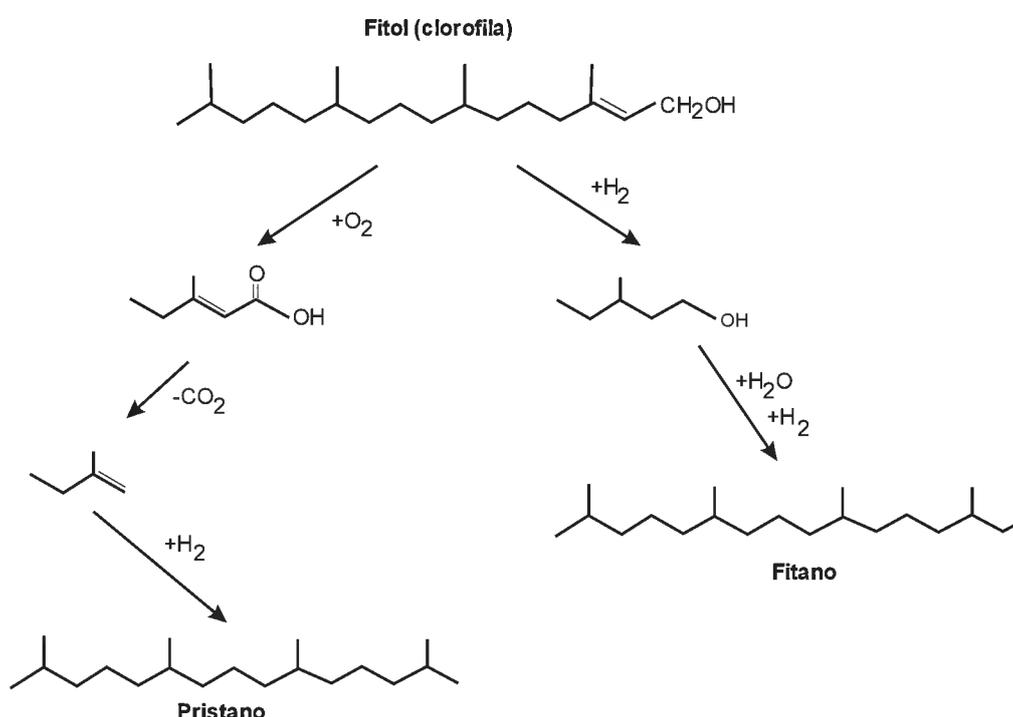


Figura 5 – Processo de geração do pristano e fitano. Modificado de Killops e Killops (1993).

2.1.8 – Hidrocarbonetos nos Ecossistemas Costeiros

Os hidrocarbonetos no ambiente costeiro-marinho possuem as mais diversas fontes, com diferentes processos e vias de aporte. Este quadro proporciona uma complexidade, especialmente em áreas próximas a intensa ocupação humana. Vários estudos em sedimentos marinhos e fluviais apontam para um aporte combinado de compostos derivados das distintas fontes existentes (LAFRAME e HITES, 1978; LAFRAME e HITES, 1979; YOUNGBLOOD e BLUMER, 1975; WAKEHAM, 1980; GIGER, et al., 1980).

De acordo com GESAMP (1993) e NRC (1985) as principais fontes antrópicas de hidrocarbonetos para os oceanos estão associados às seguintes atividades: produção, transporte, estocagem e refino de petróleo; queima de gás natural, carvão, derivados de petróleo e madeira; atividades industriais que utilizam derivados de petróleo como matéria prima, especialmente os processos de pirólise e queimadas.

Ainda de acordo com GESAMP (1993) e NRC (1985) dentre as principais fontes destacam-se operações com tanques de navios com $4,3 \times 10^5$ t/ano, os aportes de efluentes domésticos com 7×10^5 t/ano e as descargas de resíduos oleosos com $2,8 \times 10^5$ t/ano. Outro ponto a destacar é que de um total de $2,8 \times 10^6$ t/ano, somente 9% são de fontes naturais e os outros 91% são de fontes antrópicas.

Tabela 3 – Aporte de Hidrocarbonetos de petróleo para os oceanos.

Fonte	10⁶ t/ano
Fontes Naturais	0,25
Exsudação submarina	0,20
Erosão de sedimentos continentais	0,05
Fontes antrópicas	2,55
Produção de Óleo Off-Shore	0,05
Operação de Navios - Tanque	0,43
Docagem a seco de navios	0,02
Terminais marítimos	0,03
Descargas de resíduos oleosos	0,28
Acidentes com navios tanque	0,26
Acidentes com outros navios	0,01
Sucateamento de navios	0,00
Atmosfera	0,30
Efluentes domésticos	0,70
Refinarias	0,10
Despejos industriais de outras indústrias	0,20
Drenagem urbana	0,12
Descargas fluviais	0,04
Despejo oceânico	0,02
Total	2,80

Fonte: GESAMP (1993) e NRC (1985).

Já NRC (2003) mostra que os valores de aporte de petróleo e derivados para os oceanos têm diminuído ao longo do tempo, devendo-se isto ao melhor gerenciamento dos recursos naturais, mas ainda longe do ideal para evitar os impactos da presença de hidrocarbonetos nos ecossistemas aquáticos. Na tabela 4, pode-se ver que os valores de aporte de petróleo e derivados de origem antrópica ainda é mais de 50% do valor total de

petróleo despejado nos oceanos, tanto para produção na América do Norte, como para a produção mundial.

Das fontes naturais de hidrocarbonetos para o oceano pode-se citar a biossíntese de organismos vegetais e animais marinhos, produção microbiana e química, exsudações de petróleo do assoalho oceânico e erosão de sedimentos continentais, principalmente folhelhos negros (Black shale) (GESAMP, 1993 e NRC, 1985). Outras fontes de hidrocarbonetos também são consideradas naturais, como a produção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por queimadas naturais e posterior lixiviamento costeiro ou deposição de material particulado atmosférico. Este material é incorporado a pelotas fecais ou materiais em suspensão e seu resultado será a rápida inserção por deposição em sedimentos marinhos.

Tabela 4 – Média do aporte de hidrocarbonetos de 1990-1999 em 10^3 t/ano.

Fontes	América do Norte	Mundial
Fontes naturais (exsudações)	160	600
Fontes antrópicas		
Extração de petróleo	2,8	38,2
Plataformas	0,16	0,86
Deposição atmosférica	0,12	1,3
Águas de produção	2,7	36
Transporte de petróleo	9,01	153,3
Vazamento de oleoduto	1,9	12
Derramamento de petróleo	5,2	100
Descargas operacionais (lavagem de carga)	-	36
Derrames Costeiros	1,9	4,9
Deposição atmosférica	0,01	0,4
Consumo de petróleo	82,2	469,1
Drenagem de rios e terrestres	54	140
Embarcação de recreio	5,6	-
Derramamentos (não petroleiros)	1,2	7,1
Descargas operacionais	0,22	270
Deposição atmosférica	21	52
Total das fontes antrópicas	94,01	660,6
Total	253,83	1.260,6

Fonte: NRC (2003)

Segundo UNEP/IOC/IAEA (1992) a origem de hidrocarbonetos em sedimentos pode ser resumida em 5 categorias: aporte por petróleo, hidrocarbonetos oriundos da combustão parcial de combustíveis, queimadas de florestas, biossíntese de hidrocarbonetos por organismos terrígenos e marinhos e transformações diagenéticas de produtos naturais.

Como já foi observado, não são somente as áreas onde há produção de petróleo que estão sujeitas a contaminação por hidrocarbonetos. Regiões que servem de vias de transporte e escoamento destes recursos podem ser impactadas. Nestas regiões navegam navios petroleiros e balsas de transporte de combustíveis e estão sujeitas a acidentes, lavagens de porões, etc. A tabela 5 mostra os principais acidentes globais e na região da área de estudo.

Ainda segundo a UNEP/IOC/IAEA (1992), as concentrações de hidrocarbonetos biogênicos são usualmente muito menores que as concentrações em amostras poluídas. Níveis de hidrocarbonetos biogênicos variam em média de 5 a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos secos de zonas costeiras e em derrames de petróleo não é incomum se encontrar níveis que excedam os 3.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Em sedimentos de zonas portuárias com atividade industrial os níveis de hidrocarbonetos de petróleo variam de 10 a 1.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimento seco.

Tabela 5 – Principais acidentes com embarcações no mundo e na área de estudo.

Embarcação	Local	Ano	Quantidade de vazamento
Torrey Canon (petroleiro) ¹	Reino Unido	1967	115 000 toneladas
Amoco Cadiz (petroleiro) ¹	França	1978	230 000 toneladas
Exxon Valdez (petroleiro) ¹	EUA	1989	40 000 toneladas
Prestige (petroleiro) ¹	Espanha	2002	67 000 toneladas
Takimia Maru (petroleiro) ¹	Brasil (São Paulo)	1974	6 000 toneladas
TarikIbn Ziyad (petroleiro) ¹	Brasil (Rio de Janeiro)	1975	6 000 toneladas
Brazilian Marina (petroleiro) ¹	Brasil (São Paulo)	1978	6 000 toneladas
Miss Rondônia (balsa) ²	Brasil (Barcarena – PA)	2000	1900 toneladas de óleo tipo A1 (óleo combustível)

Fonte: ¹GUNDLACH et al., (1993) e ²SOUZA FILHO et al., (2009).

2.2 – METAIS PESADOS NO AMBIENTE AQUÁTICO

Metais pesados são elementos químicos que ocorrem na natureza, em pequenas concentrações, da ordem de parte por milhão (ppm) a parte por bilhão (ppb), estes elementos também são chamados freqüentemente de metais-traço, micronutrientes, elementos-traço. A denominação mais aceita ultimamente é a de elementos-traço, visto que alguns elementos classificados como metais pesados, na realidade não são metais, como é o caso do Arsênio (ESTEVES, 2011).

Apesar de elementos-traço serem a denominação mais aceita ultimamente, este trabalho tratará tais elementos como metais pesados.

Alguns metais como o Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo e B são essenciais aos seres vivos, pois ainda que em pequenas concentrações desempenham algum papel no metabolismo dos organismos aquáticos. Outros elementos, porém não possuem nenhuma função na atividade biológica dos organismos e geralmente são tóxicos tais como o Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Ni, Sn entre outros. Mesmo os metais ditos essenciais, em grandes concentrações tornam-se tóxicos aos organismos (ESTEVES, 2011).

Em termos de ecossistemas aquáticos os metais tem grande importância, pois ajudam na precipitação da matéria orgânica dissolvida, através da quelação, o que melhora as condições óticas da coluna d'água, influenciando a produção fitoplanctônica. Todavia com o aumento da atividade industrial e a demanda crescente por recursos minerais, vários elementos tem sido concentrados nos ecossistemas causando problemas ambientais. De acordo com Salomons e Forstner (1980) a concentração de metais pesados tem aumentado nos sedimentos de ambientes fluviais, estuarinos e marinhos, relacionados com navegação e disposição final de efluentes. Ainda segundo os autores este problema tem se intensificado em ambientes semi-fechados como é o caso de lagoas e em canais de navegação.

As principais fontes de metais pesados para os ecossistemas são geológicas, dentre elas o intemperismo das rochas e a erosão dos solos figuram como principais. Porém os dados mais recentes têm mostrado um aporte destes elementos de outras fontes relacionadas a atividades industriais tais como: efluentes despejados nos corpos hídricos, poluentes lançados na atmosfera, bem como efluentes domésticos e resíduos provenientes da atividade agrícola. Todas estas fontes têm contribuído sobremaneira para o enriquecimento dos metais pesados no ambiente (ESTEVES, 2011).

Os metais podem destacar-se de um ecossistema aquático para o outro e sua concentração nos sedimentos é altamente nociva para a qualidade da água. Dependendo do grau de oxidação de um determinado íon metálico sua toxicidade pode aumentar. De um modo geral a forma iônica dos metais é a mais tóxica (TUNDISI, J. e TUNDISI, T., 2008).

Devido à elevada toxicidade dos metais pesados, sua mobilidade e disponibilidade nos sedimentos, estes têm sido alvo de vários estudos quanto à possibilidade de sua biodisponibilidade para os organismos. Esses elementos são frequentemente encontrados nos sedimentos de áreas expostas a contaminação, pois possuem alta capacidade de retenção e permanência nos sedimentos por longos períodos. Essa capacidade de acumulação destes metais nos sedimentos ocorre devido à alta capacidade reativa dos sedimentos finos, principalmente as frações argilosas. Os sedimentos finos em suspensão têm uma superfície altamente reativa, capaz de interagir com a superfície de outras substâncias como é o caso dos metais pesados.

Este fenômeno é conhecido como efeito da dupla camada iônica onde uma determinada espécie química é adsorvida na superfície dos sedimentos e gera uma segunda camada de carga oposta no meio aquoso. Esta segunda camada é responsável pela adsorção de cargas à superfície da partícula adsorvida ao sedimento, aumentando assim a quantidade total de partículas adsorvidas no meio. Então os sedimentos, principalmente em ambiente estuarino, agem como barreiras geoquímicas, realizando a filtragem da água, onde partículas e contaminantes são retidos nos sedimentos e permanecem imobilizados por períodos relativamente longos. (WASSERMAN, J. & WASSERMAN, M., 2008).

Com relação à associação dos metais pesados com a matéria orgânica, no ambiente aquático a disponibilidade dos metais pesados é fortemente influenciada pela concentração da matéria orgânica dissolvida. Estes elementos, através do processo de quelação formam os compostos orgânicos complexos, que se precipitam no sedimento. Este processo é de grande importância para a produtividade primária do sistema aquático, pois assim como os metais pesados o fosfato também é adsorvido às moléculas orgânicas, porém com menor eficiência. Desta maneira, quando muitos quelatos se formam, grande parte do fosfato permanece livre no ambiente, podendo ser absorvido pelo fitoplâncton e pelas macrófitas aquáticas, aumentando a sua produtividade (ESTEVEZ, 2011).

Outra fonte importante de metais pesados para o ambiente aquático é o aporte petrogênico. De acordo com estudos realizados em amostras de óleo cru pelo American Petroleum Institute - API (2001), foram encontrados dezesseis metais em trinta e três amostras estudadas, entre eles estão: arsênico, bário, boro, cálcio, cobalto, cromo, cobre, potássio, ferro, mercúrio, magnésio, manganês, níquel, chumbo e zinco.

Metais como o Ni, V, Cu e Pb são frequentemente encontrados no petróleo. Diversos estudos têm demonstrado que o uso de marcadores metálicos tem sido eficientes para identificar a contaminação por petróleo, visto que os marcadores metálicos não são degradáveis.

Jaffé et al., (2003) identificaram em seu estudo na Jamaica fontes antropogênicas de metais como o Ni, Pb, Zn, Cu, bem como hidrocarbonetos relacionados com despejo de esgoto.

Garcia et al., (2010) em seu trabalho desenvolvido no município de Rio Grande, na zona estuarina da lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul destacam a presença de Ni e V como marcadores muito eficientes de emissões atmosféricas oriundas do refino do petróleo. Neste mesmo estudo os autores destacam que os elementos Zn, Cd, Cu e Pb não apresentaram relação com as atividades petroquímica e sim com fontes urbano-industriais.

2.3 – CARACTERÍSTICAS DOS METAIS PESADOS

De acordo com Tundisi, J. e Tundisi, T. (2008), alguns metais pesados são monitorados devido sua importância ecológica e toxicidade, dentre eles tem-se: cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco.

2.3.1 – Cádmio (Cd)

O Cádmio é encontrado na crosta terrestre associado com sulfetos de zinco (esfalerita), Chumbo (galena) e Cobre (calcopirita). Puro o Cádmio é um metal dúctil, de cor prata-branco, extraído como subproduto durante a produção de outros metais como o Zinco, Cobre ou Chumbo (DEER et al., 2008). É utilizado na fabricação de pilhas (83%), pigmentos (8%), estabilizantes de plásticos (1,2%), dispositivos fotovoltaicos e outros usos em ligas de aço (0,8%). As principais fontes deste metal são antropogênicas e estão relacionadas à metalurgia do Cu, Zn, e Pb. Outras fontes potenciais de poluição para os ecossistemas aquáticos são a incineração de resíduos e o uso de combustíveis fósseis, é

importante ressaltar que esse metal quando submetido a faixas de pH ácido, mostra baixa disponibilidade no meio aquático. (NASCIMENTO et al., 2006).

Para os seres vivos é um poluente cumulativo e extremamente tóxico, podendo ser inalado e causar sérios danos aos pulmões. Por via oral pode se acumular nos rins e nos ossos. O Departamento de Saúde dos Estados Unidos tem relatado alguns casos de câncer de pulmão relacionados à exposição ao Cádmio (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2008).

2.3.2 – Cobalto (Co)

O cobalto juntamente com outros metais, entre eles o Cr e o Ni, faz parte do grupo de metais ferrosos industriais. É produzido associado ao Ni em lavras de jazidas sulfetadas, onde ocorrem junto a outros sulfetos de Fe e Cu. Ocorre no estado de oxidação Co^{2+} (FIGUEIREDO, 2010).

É um metal duro, cinza prateado, normalmente misturado a outros elementos mais resistentes a corrosão para formar ligas metálicas que são usadas com aplicações militares e industriais, tais como motores de aeronaves, imãs e ferramentas de moagem e corte. Compostos de Co são utilizados como corantes de vidros, cerâmicas e tintas, como catalizadores e aditivos de oligoelementos na agricultura e medicina.

Pode entrar no ambiente tanto por fontes naturais como por atividades humanas. É encontrado naturalmente em pequenas quantidades em rochas, solos, água, planta e animais, podendo entrar no ambiente por intemperismo de rochas e solos expostos, material particulado, lixiviação de solos próximos a rodovias e aeroportos, bem como a poluição industrial pode conter altas concentrações de Co (ATSDR, 2004).

O composto bioquimicamente importante de Co é a Vitamina B12 (Cianocobalamina), sendo essencial para a saúde de humanos e animais.

A especiação do Co em solos e sedimentos depende das condições ambientais como concentração do quelante / agentes complexantes, pH e potencial redox (Eh). O Co dissolvido pode ser adsorvido por troca iônica ou por outros mecanismos, podendo formar complexos com ácidos húmicos e fúlvicos.

A redução do potencial redox do solo / sedimento pode ocorrer quando estes são inundados ou em camadas profundas que estão sem oxigênio, podendo alterar a especiação do Co, podendo resultar na liberação do elemento adsorvido aos óxidos minerais, resultando assim no aumento de sua mobilidade (ATSDR, 2004).

2.3.3 – Cromo (Cr)

O Cromo é um metal branco, duro, lustroso com ponto de fusão de 1860 °C, cuja fonte natural é um mineral chamado Cromita (FeCr_2O_4), encontrado em rochas eruptivas (vulcânicas) e também em areais detríticas sob a forma de mineral pesado (DEER et al., 2008). Pode apresentar várias formas em ambiente aquático, sendo as duas principais o Cromo (+6) e Cromo (+3). O estado de oxidação mais importante do Cromo é +3, que forma grande número de complexos cineticamente inertes (MOORE e RAMAMMORTHY, 1984). Em ambientes de água doce o Cromo +6 solúvel é removido pela redução a Cromo +3 e posteriormente adsorvido aos sedimentos e matéria orgânica.

É utilizado na indústria metalúrgica na confecção de ligas metálicas com características anticorrosivas. Estas ligas de Ferro são amplamente utilizadas na fabricação de aço inoxidável e aços resistentes a altas temperaturas, empregados na indústria petroquímica, turbinas e fornos, ferramentas mecânicas, etc.

As principais emissões de Cromo são em águas superficiais oriundas de processos de finalização metálica como a cromagem e a galvanoplastia. Estas emissões têm grande potencial para a contaminação de ecossistemas aquáticos com Cromo +6, a forma mais tóxica do elemento (GUSMÃO, 2004).

O Cromo apresenta-se na maioria das vezes na forma +3, que é cerca de 100 vezes menos tóxica que a forma +6. Em termos de efeitos tóxicos a saúde os problemas são principalmente no trato respiratório. Estes efeitos incluem irritação do revestimento e corrimento nasal, asma, falta de ar, entre outros. Os efeitos do Cromo quando ingerido via oral podem ser detectados no estômago (ulceras), intestino delgado e no sangue, sendo que a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC), dos Estados Unidos determinou que o Cromo fosse incluído como agente cancerígeno (ATSDR, 2008).

Este metal apresenta alto potencial de bioacumulação ao longo da cadeia trófica, pois se inicia na biomassa planctônica indo até os consumidores de topo, como peixes e o homem (GUSMÃO, 2004).

2.3.4 – Cobre (Cu)

O Cobre é encontrado na natureza associado a vários minerais, dentre eles pode-se citar a calcopirita que é um sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2), a malaquita $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, Cobre na forma nativa, cloretos, carbonatos, entre outros. É de cor

avermelhada, bastante dúctil, alta condutividade e resistência a corrosão, sendo bastante utilizado na indústria elétrica. Nos ecossistemas aquáticos o Cobre pode ser encontrado na forma particulada, associado aos colóides ou solúvel (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984). Alguns complexos de estados de oxidação de Cobre são conhecidos, como o (+1), (+2) e (+3), sendo o (+2) o mais comum.

Nos ecossistemas aquáticos o Cobre ocorre tanto na forma solúvel, como particulada e coloidal, sendo as duas últimas mais frequentes. Na fração solúvel o elemento pode ocorrer tanto na forma iônica, como complexado às matérias orgânicas e ligantes inorgânicos. É transportado principalmente na forma adsorvida, o que ocorre facilmente em contato com sedimentos, resultando em níveis residuais muito altos. Sendo considerado um metal essencial em concentrações baixas, por estar presente em praticamente todos os organismos vivos (GUSMÃO, 2004)

A maior fonte sólida de Cobre é o rejeito de mineração, seguida pela produção de fertilizantes, esgoto doméstico e industrial. É utilizado amplamente como fungicida na agricultura ou como pigmento para a fabricação de tintas (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984). Porém sua utilização mais importante e em consequência a principal fonte poluidora é a indústria elétrica, pois é utilizado na confecção de cabos de transmissão e equipamentos elétricos e eletrônicos, sendo responsável por mais de 50% de toda produção do metal.

De acordo com Moore e Ramammorthy (1984) a concentração de cobre na água é que determina a taxa de absorção por invertebrados planctônicos. Já a absorção do metal por invertebrados bentônicos está relacionada aos níveis deste no sedimento.

Apesar de ser essencial a todos os organismos, o Cobre é considerado altamente tóxico a algas, fungos, sementes de plantas e invertebrados e moderadamente tóxico aos mamíferos. Em experimentos em tanques com comunidade zooplânctônica, observaram que em concentrações de 3 mg.kg^{-1} de CuSO_4 , houve uma diminuição das populações de cladóceros e rotíferos, já em concentrações de 1 mg.kg^{-1} de CuSO_4 , os efeitos somente foram perceptíveis nos cladóceros (GUSMÃO, 2004).

2.3.5 – Níquel (Ni)

É encontrado na crosta terrestre associado a sulfetos de Ferro e Cobre e a depósitos aluviais de silicatos e óxidos e hidróxidos. O mineral minério de Níquel é a Pentlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ (DEER et al., 2008). Possui coloração branco-prateada, aceita

polimento, é maleável e bom condutor de calor e eletricidade. Pode atingir níveis de oxidação de (-1) a (+4), sendo o estado (+2) o mais comum (SOUZA, 2003).

Este metal é muito utilizado na proteção de peças metálicas, uma vez que é resistente a oxidação. É aplicado em ligas ferrosas e não ferrosas no setor industrial, em material militar, moedas, aeronaves, aços inoxidáveis, etc. As principais fontes antrópicas do Níquel são a indústria de galvanoplastia, fabricação de pilhas e baterias, a indústria de componentes eletrônicos, produtos do petróleo, pigmentos, como catalisadores para a hidrogenação de gorduras e na incineração de lixo (ATSDR, 2005).

Nas águas o Níquel se apresenta na forma iônica Ni^{+2} , formando complexos com ligantes orgânicos, já nos sedimentos ocorre associado aos óxidos de Ferro e Manganês e a matéria orgânica em menor quantidade (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000).

Quanto à toxicidade do metal, o principal efeito nos seres humanos é a reação alérgica. Cerca de 10 a 20 % da população é sensível ao Níquel. Pessoas não sensíveis ao metal precisam ingerir uma quantidade muito grande para sofrer danos a saúde. Os efeitos mais graves de exposição ao Níquel, tais como bronquite crônica, redução da função pulmonar e câncer de pulmão ocorreram em pessoas que respiravam poeira com certos compostos de Níquel enquanto estavam trabalhando em refinarias de níquel. (ATSDR, 2005).

2.3.6 - Chumbo (Pb)

O chumbo é encontrado na crosta terrestre praticamente em todas as rochas, com concentrações que variam $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ em sedimentos calcários até de 40 mg.kg^{-1} em rochas ígneas e sedimentos argilosos. O principal mineral de Pb é a Galena (PbS) encontrada principalmente em veios pegmatíticos e rochas calcossilicáticas, associada a esfalerita (ZnS) que é a principal fonte natural de Zinco (DEER et al., 2008). As fontes naturais produzem em torno de 19.000 ton/ano ao passo que as fontes antropogênicas produzem em torno de 4.000.000 ton/ano (MALAVOLTA, 1994).

As principais fontes antrópicas deste metal são industriais, principalmente a produção de baterias de automóveis, como aditivo antidetonante da gasolina, em tintas de impressão, embalagens, indústria de vidro, cerâmica, além das indústrias de ferro e aço (MORALES, 2002). O escoamento superficial urbano e a deposição de material particulado atmosférico são também fontes indiretas importantes deste metal nos ecossistemas (ATSDR, 2007).

Quanto a toxicidade o Pb é uma das principais fontes de envenenamento por metais pesados. Desde a época da Roma antiga, usavam-se encanamentos de chumbo, tintas e utensílios de cozinha feitos do metal. Com o advento dos motores a combustão da gasolina, foram adotados os compostos orgânicos chumbo tetra-etila e chumbo tetra-metila; como antidetonantes da gasolina, o que provocou a emissão de toneladas do metal na atmosfera através de material particulado. As chumbo-tetraquilas são compostos voláteis extremamente venenosos, que afetam o sistema nervoso central. Porém o mais preocupante é o Pb inorgânico oriundo do material particulado, pois a maior parte das partículas contendo o metal caem no solo e nos sistemas aquáticos e o Pb acaba sendo incorporadas aos sedimentos destes ecossistemas (OTTAWAY, 2005).

2.3.7 - Zinco (Zn)

A principal fonte de zinco na natureza é um mineral chamado esfalerita (ZnS). Trata-se de um sulfeto de zinco que ocorre geralmente em sedimentos e lavas não metamorfizadas, podendo ocorrer também em magmas graníticos intrusivos e veios pegmatíticos (DEER et al., 2008). É amplamente utilizado na indústria de metais na confecção de chapas galvanizadas e na fabricação de ligas na indústria automobilística.

O Zinco ocorre nos sedimentos associado a óxidos e hidróxidos de Ferro e Manganês, argilo-minerais e a matéria orgânica. Nas águas superficiais o elemento ocorre na forma iônica livre, com complexo dissolvido, na forma de hidretos iônicos, entre outros. Seu transporte no ambiente aquático é controlado por espécies aniônicas, nas águas naturais, ácidos orgânicos podem ligar-se ao Zinco, sendo que a dissolução destes complexos controla a quantidade total do metal em solução. Este processo de dissolução dos complexos orgânicos está relacionada com o pH da água. Assim a medida que o pH a concentração de Zinco aumenta na água na mesma proporção que o metal é liberado do sedimento (GUY e CHAKRABARTI, 1976).

2.4 – VALORES GUIAS DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

Os sedimentos nos ecossistemas aquáticos agem como verdadeiros filtros, retendo os contaminantes contidos nas águas e até certo ponto immobilizando estes contaminantes por períodos longos, dependendo das condições geoquímicas reinantes. Todavia a presença e a estocagem de contaminantes nos sedimentos de ambientes

aquáticos podem trazer efeitos biológicos adversos aos seres vivos presentes nestes ambientes (WASSERMAN, J. e WASSERMAN, M., 2008; CAMPOS, 2010).

Para se estimar o potencial de efeitos biológicos adversos existe uma gama de variedade de métodos baseados em critérios químicos e/ou biológicos que servem para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos e seus possíveis efeitos nos organismos aquáticos. Todas estas técnicas baseiam-se em duas correntes empíricas. A primeira envolve a combinação de dados de efeito biológico associado à resposta química dos sedimentos para determinar sua toxicidade. A outra linha baseia-se no equilíbrio de partição e na biodisponibilidade entre os metais (CHAPMAN e MANN, 1999). Neste estudo foi adotada a corrente empírica de valores de referência para qualidade de sedimentos proposta por Long et al., (1995). Neste estudo os autores propuseram dois valores de referencia, 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 (effects range median – intervalo de efeito médio), representa a concentração química acima da qual os efeitos adversos ocorrem com frequência (Tabela 6). Concentrações iguais e acima de ERL e abaixo de ERM representam a faixa de efeitos adversos que ocorrem ocasionalmente (LONG et al., 1995; MACDONALD, et al., 2000).

Tabela 6 – Valores de referência para qualidade de sedimentos marinhos e estuarinos.

Parâmetro	Valor de Referência (mg.kg ⁻¹)		Incidência de Efeitos Adversos (%)		
	ERL	ERM	<ERL	ERL-ERM	>ERM
Cádmio	1.2	9.6	6.6	36.6	65.7
Cromo	81	370	2.9	21.1	95.0
Cobre	34	270	9.4	29.1	83.7
Chumbo	46.7	218	8.0	23.5	90.2
Níquel	20.9	51.6	1.9	16.7	16.9
Zinco	150	410	6.1	47.0	69.8

Fonte: LONG et al., (1995)

III – OBJETIVOS

3.1 – OBJETIVO GERAL

Avaliar a associação dos hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados, nos sedimentos de fundo, da Zona Portuária de Vila do Conde, Barcarena-PA.

3.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar a concentração dos hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) e mistura complexa não resolvida nas amostras de sedimentos;
- ✓ Quantificar os isoprenóides pristano e fitano para avaliar as possíveis fontes de emissão de hidrocarbonetos na zona portuária em questão;
- ✓ Avaliar o grau de degradação dos hidrocarbonetos através da relação dos isoprenóides com os n-alcenos;
- ✓ Determinar as concentrações dos elementos metálicos Cd, Co, Cr, Cu Ni, Pb e Zn;
- ✓ Avaliar a relação das concentrações de hidrocarbonetos e metais pesados nas amostras de sedimentos.

IV – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no município de Barcarena, estado do Pará, entre as latitudes $1^{\circ} 32' 10,50''$ S / $1^{\circ} 35' 50,15''$ S e as longitudes $48^{\circ} 44' 22,8''$ W e $48^{\circ} 48' 30,03''$ W, na margem direita do rio Pará, Baía de Marajó, sob influência da Zona Portuária de Vila do Conde (Figura 6).

A cidade de Barcarena abriga um importante pólo industrial e o maior porto industrial do Estado, o porto de Vila do Conde, atendendo o complexo de alumínio formado pelas empresas Alumínio Brasileiro S.A. (ALBRAS), Alumina do Norte do Brasil S. A (ALUNORTE), Alumínios de Barcarena (ALUBAR) e o polo caulínifero formado pelas empresas Pará Pigmentos S.A. e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (PRATBEL, 2012).

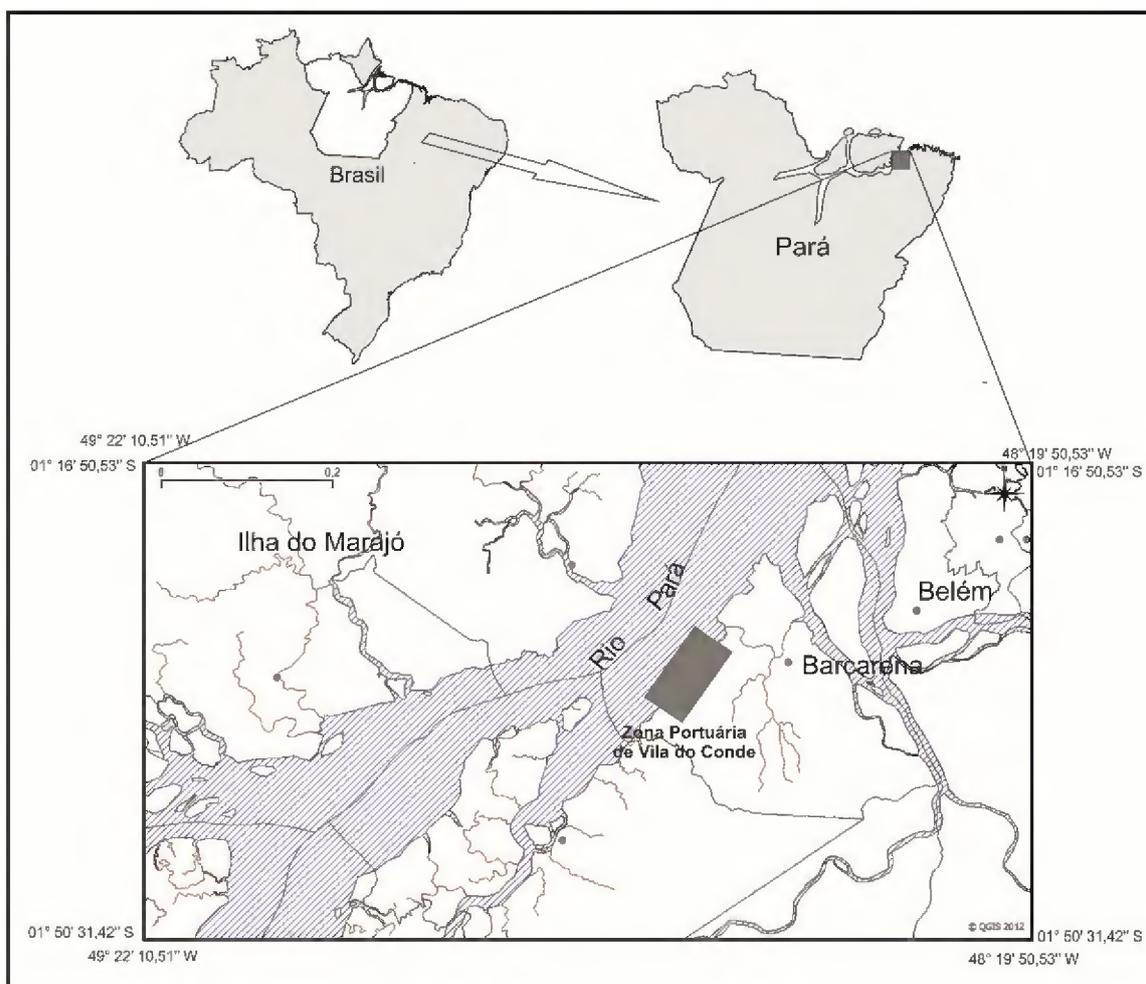


Figura 6 – Mapa de localização da área de estudo.

4.1.1 – ESTUÁRIO DO RIO PARÁ

De acordo com Tundisi, J. & Tundisi, T. (2008) estuários são corpos de água semi-isolados, de salinidade variável e com influência de maré, que produz gradientes de salinidade. São ecossistemas de transição com condições variáveis e estados transientes de circulação vertical e horizontal de nutrientes.

Dentre os fatores que podem influenciar a estrutura estuarina a maré e a salinidade são os que tornam estes ambientes muito complexos.

Do ponto de vista fisiográfico a presença de canais, linhas de praia, água costeira, sedimentos orgânicos, entre outros, tornam o ambiente estuarino rico em diferentes nichos ecológicos que impõem aos organismos diferentes tipos de parâmetros físico-químicos das águas (TUNDISI, J. e TUNDISI, T., 2008).

De acordo com Souza Filho (2005) a zona costeira amazônica, com 2.250 km de extensão abrange os estados do Pará, Amapá e Maranhão. Apresentando em sua porção oriental mais de duas dezenas de estuários influenciados por macromarés, com planícies arenosas extensas e lamosas.

O estuário do rio Pará possui na sua desembocadura, na baía de Marajó, aproximadamente 50 km de largura, com contribuição fluvial para ambas as margens. Seus principais tributários se localizam em sua margem direita (rios Tocantins, Guamá, Acará e Moju). Como possui grande descarga fluvial, observa-se significativa redução da salinidade no estuário (GREGÓRIO e MENDES, 2009).

Tomando como base o que foi descrito por Correa (2005), Dalrymple et al., (1992) e Dalrymple e Choi (2007), em primeira análise o estuário do rio Pará apresenta características de um estuário dominado por maré, no entanto há grande atuação de ondas na sua desembocadura e nas áreas marginais classificando-o como misto e altamente dinâmico, onde se observa uma ampla interação entre as correntes fluviais, as correntes de maré e o regime de ondas.

4.1.2 – ZONA PORTUÁRIA DE VILA DO CONDE

O porto de Vila do Conde está localizado no município de Barcarena – PA, na margem direita do rio Pará, a aproximadamente 3 km de distância de Vila do Conde. Dispõe de instalações acostáveis em forma de T, com uma ponte de acesso ao píer de aproximadamente 400m. Possui calado de 20m de profundidade na baixa-mar nos berços externos e 18m de profundidade na baixa-mar nos berços internos.

Movimenta cargas de bauxita, alumina, lingotes de alumínio, cargas gerais, soda caustica e óleo combustível, recebendo navios graneleiros, navios com contêineres e navios de granéis líquidos (CDP, 2012).

Na área de estocagem de combustíveis, estão localizados os parques de tanques de armazenamento de óleo combustível e soda cáustica e a plataforma de armazenamento de caminhões (RODRIGUES, 2008).

De acordo com Rodrigues (2008) as principais ameaças ao vazamento de óleo no porto de Vila do Conde estão relacionadas aos procedimentos de acostagem de balsas, uso de equipamentos nas operações de carga e descarga, abastecimento de navios e ainda o mau uso de ferramentas de manutenção e rompimento de tubos e conexões.

Segundo Paz, et al., (2011) nos últimos anos a zona portuária de Vila do Conde vem sendo uma área de potencial risco de poluição, devido ao derramamento de produtos químicos, provocando acidentes ambientais e problemas à população pesqueira local.

4.1.3 – CLIMA E VEGETAÇÃO

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

Na região o clima é caracterizado por certa isotermia com amplitudes térmicas menores que 2°C, porém nas horas de maior insolação (durante o meio dia) podem-se registrar temperaturas acima de 30°C, enquanto que no período da madrugada, as temperaturas baixam para em torno de 23-24°C.

Quanto às condições atmosféricas, podem-se destacar meses muito secos, além de não existir uma distribuição uniforme das chuvas durante o ano, ocorrendo uma sensível diminuição na precipitação pluviométrica a partir do mês de junho atingindo índices mínimos por volta do mês de outubro a novembro. As precipitações são muito frequentes, com média acima de 2.500 mm por ano (PARÁ, 2011)

Pode-se então dizer que o clima da região é classificado como quente úmido, sem inverno, com baixas amplitudes térmicas e sem estações muito bem definidas, podendo ainda, ser comparado ao tipo Afi de Kopen (RAMOS, 2004).

A vegetação característica de Vila do Conde está relacionada com as unidades morfológicas, onde nas áreas de terra firme observa-se vegetação arbórea e arbustiva com

grande diversidade de espécies como castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*) e maçaranduba (*Manikara huberi*), porém já quase que totalmente substituída por vegetação secundária. Nos domínios de várzea há predomínio de floresta ciliar nos terrenos baixos dos cursos dos rios e igarapés, com predominância de açazeiros (*Euterpe oleracea*) e Miritizeiros (*Mauritia flexuosa*), sendo que em algumas porções pode-se observar inclusive vegetação típica de mangue (*Rizophora mangle*) (RODRIGUES e SZLAFSZTEIN, 2010).

4.1.4 – GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL

A planície costeira amazônica é representada por três conjuntos litológicos principais: as rochas cristalinas pré-cambrianas do embasamento (Complexo Maracaçumé, Formação Santa Luzia, Grupo Gurupi, Granito Cantão e Formação Piriá), ocorrentes na porção nordeste do estado, os sedimentos terciários da Formação Pirabas e Barreiras e os sedimentos quaternários da Formação Pós-Barreiras (SANTOS, 2006).

O Terciário Superior é composto pelos carbonatos fossilíferos da Formação Pirabas e pelos Sedimentos Fluvio-marinhos do Grupo Barreiras. A Formação Pirabas é constituída por rochas carbonática de idade miocênica inferior, enquanto o Grupo Barreiras corresponde a depósitos continentais constituídos por siltes, argilas e areais, podendo apresentar leitos conglomeráticos em alguns pontos

Já a geologia local é representada pela Formação Barreiras, pelos depósitos aluvionares siliciclásticos e pela sedimentação areno-argilosa da unidade Pós-Barreiras.

A Formação Barreiras tem sedimentos areno-argilosos com coloração geralmente amarelada e é a principal fonte de sedimentos da baía de Marajó e do rio Pará (SANTOS 2006).

Esta configuração geológica condiciona o relevo descrito por Boulhosa e Mendes (2009) que identificam cinco unidades morfológicas na área de estudo, a saber:

- ✓ Regiões de terra firme – contatos geobotânicos com as planícies de inundação e abrupto com as margens do rio;
- ✓ Planície aluvial – situada as margens dos cursos dos canais fluviais, desenvolvendo-se lateralmente pelo efeito de inundação causado pelas marés;
- ✓ Praias fluviais – bancos arenosos constituídos de areia fina a média, ricos em quartzo e minerais pesados;

- ✓ Canais fluviais – correspondem à calha dos rios;
- ✓ Área urbana e industrial – estrutura das comunidades, estradas, regiões industriais e áreas portuárias.

4.1.5 – AMOSTRAGEM SEDIMENTOS DE FUNDO

Os sedimentos foram coletados em novembro de 2007, 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 com ajuda de espátula de metal. As amostras para análise de metais foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar de 500 mL com tampa de polipropileno e espátula de polipropileno. Após o acondicionamento os recipientes foram refrigerados até análise laboratorial. A figura 7 mostra a localização dos pontos de coleta e a tabela 7, reporta as a localização geográfica destes pontos.

Tabela 7 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados.

Pontos	Latitude	Longitude
P1	01° 35' 19,78" S	48° 47' 59,38" W
P2	01° 34' 43,85" S	48° 47' 18,90" W
P3	01° 34' 00,45" S	48° 46' 35,95" W
P4	01° 33' 27,15" S	48° 45' 47,10" W
P5	01° 32' 34,60" S	48° 45' 24,25" W
P6	01° 31' 35,70" S	48° 44' 30,98" W

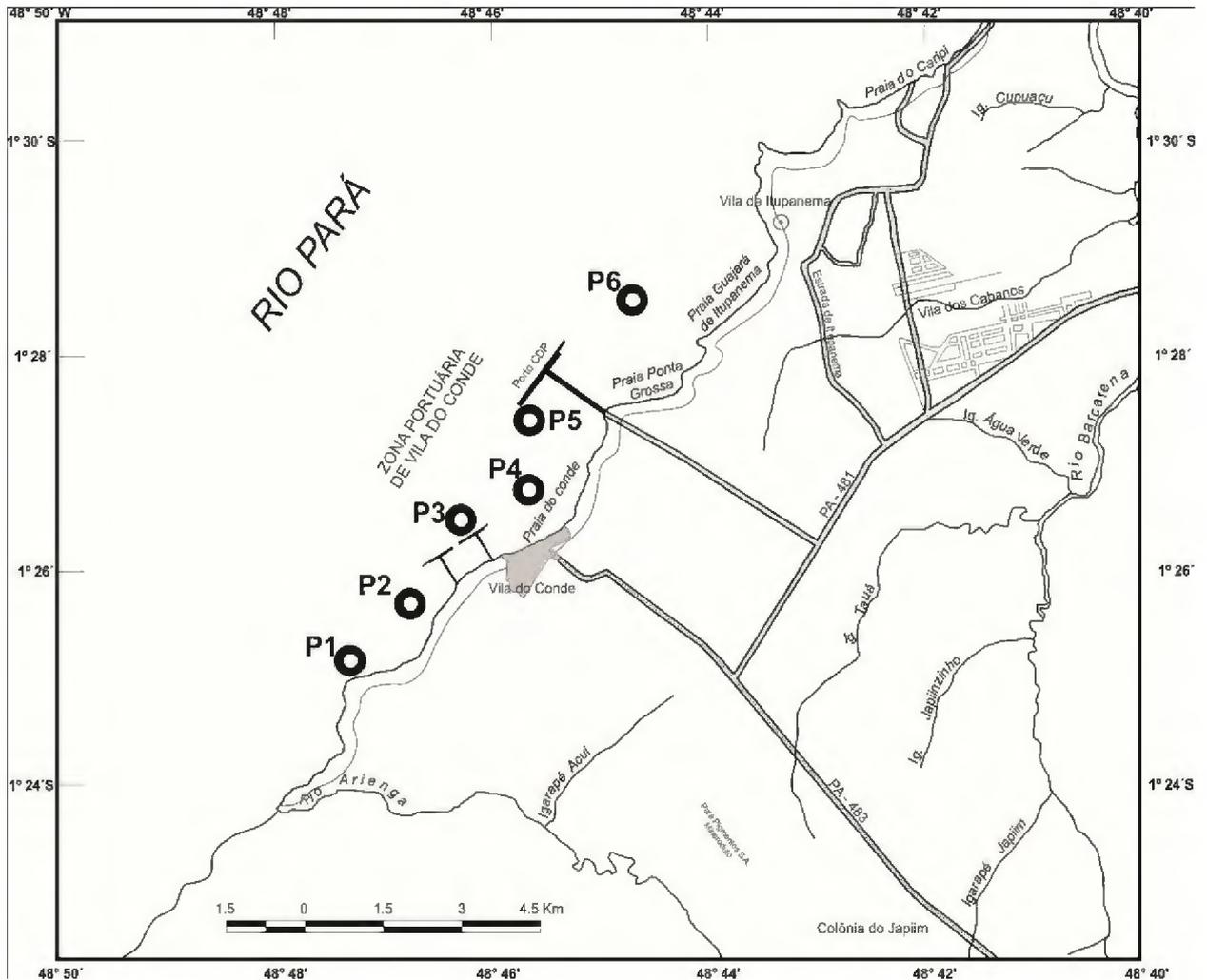


Figura 7 – Mapa de localização dos pontos amostrados.

4.2 – ANÁLISES EM LABORATÓRIO

Todos os processos de extração e quantificação de hidrocarbonetos e metais pesado foram realizados no Laboratório de Hidrocarbonetos (LABOHI) da Universidade do Estado do Pará (UEPA-PA).

4.2.1 – Análise de Hidrocarbonetos

4.2.1.1 – Extração dos Sedimentos

A extração dos hidrocarbonetos nos sedimentos seguiu os procedimentos descritos no método EPA 3540C, utilizando-se sedimento úmido, misturado com sulfato de sódio anidro.

Com o intuito de controlar o processo de extração, foi adicionado previamente nas amostras compostos específicos para determinar o percentual de recuperação no final da quantificação. Estes compostos são denominados de surrogates. Em cada amostra foi adicionado $2\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ das parafinas perdeuteradas (nC12d, nC20d, nC24d e nC30d).

Após a adição do surrogate, as amostras foram colocadas em extrator Soxhlet com 50 mL n-Hexano (Figura 8). O processo de extração das frações de hidrocarbonetos levou 4 horas a partir do primeiro refluxo, com o volume final do extrato sendo reduzido para 10 mL em evaporador rotativo. Uma alíquota da amostra foi retirada para determinação da umidade através de secagem em estufa a 60°C para converter o resultado final dos hidrocarbonetos em peso seco.

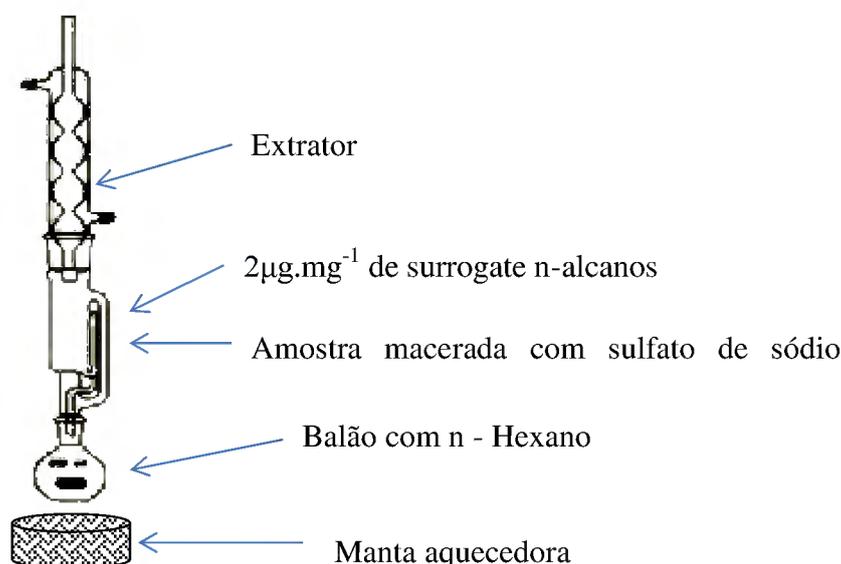


Figura 8 – Coluna de extração Soxhlet.

Para separar as frações alifáticas e aromáticas das amostras, procedeu-se de acordo com os métodos EPA 3610B e EPA 3630C, onde os extratos passaram cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina (alumina a desativada a 2% e sílica ativada a 160°C , em coluna de vidro, com torneira de vidro). A coluna foi eluída com 50 mL de n-Hexano, posteriormente as amostras foram adicionadas com ajuda de pipeta Pasteur na coluna, em seguida foi adicionado mais 50 mL de n-Hexano. Os extratos foram coletados em um balão de 250 ml e levados para o evaporador rotativo onde as amostras foram concentradas a volume de 1mL. Os hidrocarbonetos alifáticos foram quantificados através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-

DIC). Os reagentes e soluções utilizados para a determinação dos hidrocarbonetos foram todos de grau resíduo marca Merk e J.T Backer. As vidrarias utilizadas foram vidrarias certificadas com aferição de volume e todas foram limpas com solução de n-hexano grau resíduo da marca Merk. As soluções de calibração foram preparadas a partir de padrões certificadas marca Acustandard e supelco.

4.2.1.2 – Quantificação dos n-Alcanos e Mistura Complexa Não Resolvida

A análise dos extratos dos sedimentos quanto aos n-alcanos, isoprenóides (pristano e fitano) e a mistura complexa não resolvida (MCNR) foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-DIC), seguindo as orientações método EPA 8015B. O sinal do detector foi adquirido e processado por uma estação de dados, sendo a análise quantitativa realizada por padronização interna através de um programa (macro Excel) desenvolvido no CENPES/PETROBRAS. Para este estudo utilizou-se um cromatografo com detector de ionização de chama (CG-DIC) 3800 e injetor automático de amostras 8200 ambos da marca Varian, com software de processamento Star Chromatography Workstation 6.2. A separação dos compostos foi realizada por uma coluna CP-Sil PONA CB, 100m x 0,25mm x 0,5 μm CHROMPACK. A temperatura do injetor foi de 280°C com injeção split/splitless por 1,5 minutos, o a temperatura do detector foi de 305°C. A temperatura da coluna se iniciou em 60°C por 1 minuto, aumentando até 100°C na razão 10°C por minuto, permanecendo por 5 minutos, aumentando até 300°C na razão 10°C por minuto permanecendo por 25 minutos. Foi utilizado o gás hélio com fluxo de 2,5 mL/min., como gás de arraste, o nitrogênio com 28 mL/min. como gás Make-Up, o hidrogênio com 30 mL/min., para chama do detector e o ar sintético com 300 mL/min. com comburente, sendo que todos os gases utilizados com alta pureza (5.0 analítico ou 99,999% de pureza).

Para a quantificação dos n-alcanos foi preparada uma solução de calibração contendo os n-alcanos de nC09 - nC40 e os isoprenóides pristano e fitano nas concentrações 1, 5, 10, 25 e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, a partir de uma solução estoque de n-alcanos nC09 - nC40 com concentração de 5.000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ em clorofórmio. Em cada uma das soluções de calibração os compostos perdeuterados foram adicionados na concentração de 2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ individualmente. A recuperação da extração foi medida através dos compostos perdeuterados nC20d, nC24d e nC30d, que foram quantificados por padronização interna usando o composto nC16d (padrão interno) adicionado ao extrato

na concentração de $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por padronização interna com correção pela recuperação do composto perdeuterado nC20d (Figura 9).

1 - Fator de Resposta das Parafinas:	$C_{\text{amostra}}(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\text{Concentração}_{\text{extrato}} \times \text{Volume}_{\text{extrato}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}(\text{g})}$
2 - Confirmação da Calibração:	$(\%) = \left(\frac{\text{FR}_{\text{injeção}} - \text{FR}_{\text{curva}}}{\text{FR}_{\text{curva}}} \right) \times 100$
3 - Recuperação de Surrogate:	$(\%) = \left(\frac{\text{FR}_{\text{injeção}}}{\text{FR}_{\text{curva}}} \right) \times 100$
4 - Concentração de parafinas no Extrato:	$C_{\text{extrato}}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{\text{Área} \times \text{Concentração}_{0,16\text{d}}}{\text{FR} \times \text{Área}_{1,6\text{d}}}$
5 - Concentração de MCNR no Extrato:	$C_{\text{extrato}}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{[\text{Área}_{\text{HH}} - \text{Área}_{\text{VV}}] \times \text{Concentração}_{0,16\text{d}}}{\text{FR} \times \text{Área}_{1,6\text{d}}}$
6 - Concentração de MCNR e n-parafinas na amostra:	$C_{\text{amostra}}(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\text{Concentração}_{\text{extrato}} \times \text{Volume}_{\text{extrato}}}{\text{Massa}_{\text{amostra}}(\text{g})}$

Figura 9 – Cálculos efetuados na quantificação de n-alcenos e mistura complexa não resolvida (MCNR). Modificado de Massoni (2004).

4.2.1.3 – Índices de Avaliação para Hidrocarbonetos

A análise de amostras naturais de hidrocarbonetos é extremamente complexa e requer mais que a avaliação das concentrações totais encontradas. É necessário se determinar a fonte (antropogênica ou biogênica) destes compostos no ambiente. Para isto se aplica vários índices para a mesma amostra, a fim de reforçar o entendimento da origem dos seus constituintes, visto que a presença de hidrocarbonetos em amostras de sedimentos pode ter origem no petróleo, como também pela degradação da matéria orgânica autóctone, lixiviação de matéria orgânica alóctone, bem como contribuição de despejo de efluentes (COMMENDATORE, et al., 2000).

Os índices de avaliação selecionados neste trabalho foram:

1 – Hidrocarbonetos Majoritários (HM) – Reporta o n-alcano de maior concentração encontrado na amostra. Clark & Finley (1973) citam o nC18 como hidrocarboneto majoritário para amostras de óleo. Já Colombo et al., (1989), relacionam diferentes tipos de algas (macro e microalgas) com as altas concentrações de nC15, nC17, nC19 e nC21 e para plantas vasculares terrestres são reportados pelos autores os alcanos nC23, nC25, nC27, nC29 e nC31.

2 – BPM/APM – É a razão da soma dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular (< nC21) pela soma dos hidrocarbonetos de alto peso molecular (>nC21). Valores da razão próximos de 1 indicam como fonte de hidrocarbonetos algas. Plânctons e petróleo e valores abaixo de 1 indicam como fonte bactérias, água do mar, animais marinhos e plantas superiores (GEARING, 1976).

3 – Índice de Preferência de Carbono (IPC) – Este índice mostra se há predomínio de n-alcenos com números ímpares de carbono ou se não predominância, pois em sedimentos não contaminados existe o predomínio de carbonos ímpares sobre pares, com o valor de IPC maior que 1, geralmente acima de 3, porém se existe contribuição petrogênica nas amostras de sedimentos o valor de IPC será próximo de 1. O cálculo de IPC é realizado utilizando a equação baixo (1) (BRAY & EVANS, 1961; COOPER & BRAY, 1963).

$$IPC_{a-b} = [\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares} / \sum_a^{b-2} \text{pares} + \sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares} / \sum_{a+2}^b \text{pares}] \quad (1)$$

4 – Pristano/Fitano – Relação entre os isoprenóides pristano e fitano, onde valores próximos de 1 indicam hidrocarbonetos derivados de petróleo e valores entre 1,4 e 6,7 indicam hidrocarbonetos biogênicos (BROMAN et al., 1987; LECAROS et al., 1991).

5 – Razão nC17/Pristano e nC18/Fitano – Estes índices indicam o grau de degradação relativa dos hidrocarbonetos. Para valores baixos estes índices sugerem a presença de degradação do petróleo, enquanto que valores elevados sugerem baixa degradação ou entrada no ecossistema de petróleo fresco (COLOMBO et al., 1989).

4.2.2 – Análise Química de Metais Pesados

Cerca de 1 g de amostra seca foi pesada e transferida para cadinho de teflon de 50 mL e adicionada a mistura de ácidos (HNO₃, HF e HClO₄, na proporção 1:1:1). 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 no ICP – AES (Varian Liberty Series II) seguindo as orientações do método EPA 6010B em relação aos comprimentos de ondas dos metais estudados.

4.3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A estatística é ferramenta fundamental na análise de dados, pois o raciocínio estatístico baseia-se em que todos os processos naturais ocorrem dentro de um sistema, as medições destes processos são repletas de variações e o peso da evidência (informação ou dado) é crucial para o entendimento de qualquer processo natural observado (ODUM e BARRET, 2008). Portanto neste trabalho foram aplicadas algumas ferramentas estatísticas para visualizar melhor a distribuição das variáveis por pontos amostrados e os comportamentos de como estas variáveis estão influenciando o ecossistema em estudo. Para tal, as ferramentas utilizadas foram:

4.3.1 – Correlação Linear

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. Uma maneira precisa de se medir a força da correlação linear entre duas variáveis é calcular o coeficiente de correlação (r) entre elas, que é dado pela equação (2).

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x) - (\sum y)}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{\sum y^2 - (\sum y)^2}} \quad (2)$$

Onde n é o numero de pares de dados (LARSON & FARBER, 2010).

Após a execução da correlação entre os parâmetros n-Alcanos (Σ n-Alcanos) e os metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, aplicou-se o teste t-student que consiste em observar se o valor de r , obtido na análise de correlação é significativo.

O teste t foi realizado utilizando a equação (3).

$$t = r / \sqrt{(1 - r^2 / n - 2)} \quad (3)$$

Onde n é o numero de pares de dados e r é o coeficiente de correlação de Pearson (LARSON & FARBER, 2010).

Para realização da análise de correlação linear, bem como o teste de t-student utilizou-se o software BioEstat 5.0.

4.3.2 - Análise de Componentes Principais (ACP)

É uma técnica de redução da dimensionalidade de dados multivariados em um número menor de dimensões independentes. Esta ferramenta reduz a complexidade das inter-relações entre um número grande de variáveis observadas a um número relativamente menor de combinações lineares com essas variáveis, que resultam nos componentes principais. O objetivo da ACP será alcançado se um número pequeno de componentes extraídas possuírem a capacidade de explicar a maior parte da variabilidade dos dados originais (RIBAS & VIEIRA, 2011)

Analiticamente, os componentes principais são obtidos com base em combinações lineares das variáveis manifestas x_1, \dots, x_p como segue:

$$Y_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1p}x_p;$$

$$Y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2p}x_p;$$

$$Y_n = a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{np}x_p$$

É importante ressaltar que as n-variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n-componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente 1 detém mais informações estatísticas que a componente 2 que por sua vez

tem mais informações estatísticas que a componente 3 assim sucessivamente (MOITA NETO & MOITA, 1998).

Para se evitar a extração de componentes de dados com distribuição não normal, é necessário se padronizar os dados gerando novas variáveis com médias zero e variâncias iguais a um. Este procedimento corresponde a extrair as componentes principais utilizando a matriz de correlação aos dados originais, evitando-se assim discrepâncias na variância (LATTIN, et al., 2011).

Para se avaliar a validade dos resultados obtidos através da ACP, procedeu-se a aplicação da técnica de reamostragem conhecida como bootstrapping. Esta técnica consiste em supor que as amostras representam uma população subjacente, então são executadas retiradas (reamostragens) das amostras de tamanho n (com recolocação, o que significa que algumas observações serão retiradas mais de uma vez e algumas, nenhuma vez), imitando a variabilidade da população como um todo, permitindo avaliar quais variáveis tem representação significativa em relação às componentes extraídas (LATTIN, et al., 2011). Para a análise componentes principais utilizou-se o software PAST versão 2.14 (HAMMER, et al., 2001)

5 – RESULTADOS

5.1 - HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Os hidrocarbonetos alifáticos foram quantificados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Os Anexos de 1 a 6 apresentam os cromatogramas obtidos para os extratos de todas as amostras de sedimentos analisadas no rio Pará. Em sua maioria os maiores picos correspondem aos padrões deuterados adicionados na extração para medir a recuperação do processo analítico. As recuperações destes padrões ficaram com 90% em média variando de 87,5% para nC20d a 106,3% para o nC30d. Os resultados mostram a somatória dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos por cromatografia (\sum nC10-nC35) e estão expressos em ng.g^{-1} em peso seco (Tabela 8).

Os valores encontrados mostram variações em relação aos pontos estudados. O ponto 1 apresentou 1.526 ng.g^{-1} , com média de $57,98 \text{ ng.g}^{-1}$ para os n-alcenos saturados, sendo que o maior valor encontrado neste ponto foi para o alceno nC18 com $130,04 \text{ ng.g}^{-1}$. Por outro lado, o ponto 2 apresentou valor mais elevado para a soma dos n-alcenos ($4.057,56 \text{ ng.g}^{-1}$) se comparado ao ponto 1. No ponto 2 o valor máximo para o alceno nC33 foi de $502,42 \text{ ng.g}^{-1}$ e média de $152,10 \text{ ng.g}^{-1}$. Em termos de concentração total para os alcenos, o ponto 3 foi o que apresentou valor mais elevado com $7.321,72 \text{ ng.g}^{-1}$. Este ponto também apresentou o maior valor para n-alcenos individuais com $1222,72 \text{ ng.g}^{-1}$ para o alceno nC30, bem como a maior média com $259,78 \text{ ng.g}^{-1}$. O ponto 4 apresentou valor maior que o ponto 1 e 6 para a soma dos n-alcenos, porém abaixo dos pontos 2, 3 e 5. A somatória dos n-alcenos do ponto 4 foi de $3.431,48 \text{ ng.g}^{-1}$, com média de $127,63 \text{ ng.g}^{-1}$, sendo que o alceno que apresentou maior valor foi o nC33 com $346,74 \text{ ng.g}^{-1}$. Em termos de valores de concentração de hidrocarbonetos o ponto 5 apresentou valores maiores que todos os pontos estudados, ficando somente abaixo do ponto 3. A soma dos valores de n-alcenos no ponto 5 foi de $6.831,18 \text{ ng.g}^{-1}$, com média dos valores para os alcenos de $250,28 \text{ ng.g}^{-1}$ e com o nC29 apresentando o máximo de contribuição para o ponto, com $717,99 \text{ ng.g}^{-1}$. Já o ponto 6, apresentou valor de $2.567,62 \text{ ng.g}^{-1}$ para a soma dos n-alcenos, tendo o nC32 como alceno que mais contribuiu no ponto (valor máximo), com uma concentração de $299,05 \text{ ng.g}^{-1}$ e média de alcenos para o ponto de $95,45 \text{ ng.g}^{-1}$ (Tabela 8).

Tabela 8 – Resultado de hidrocarbonetos alifáticos, Σ dos n-Alcanos e Mistura Complexa Não Resolvida.

N – Alcanos	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
C11	18,17	20,02	10,86	16,99	57,38	8,57
C12	13,14	39,33	7,57	24,03	15,11	1,57
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
Σ n-Alcanos (ng.g ⁻¹)	1526,00	4057,56	7168,95	3431,48	6816,91	2567,62
Média de n-Alcanos (ng.g ⁻¹)	57,98	152,10	259,78	127,63	250,28	95,45
MCNR (µg.g ⁻¹)	0,00	6,89	6,96	5,21	10,27	6,66

Em termos de distribuição dos hidrocarbonetos nos pontos estudados, pode-se observar nas figuras 10 a 15, uma distribuição heterogênea destes compostos, 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 (Figuras 11 a 15), onde os maiores valores de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) 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 (Figura 10).

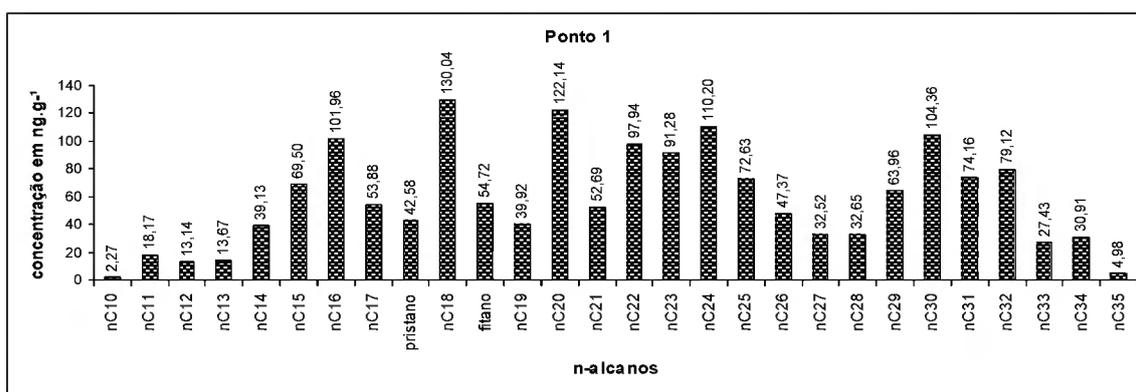


Figura 10 – Distribuição dos n-alcenos no ponto 1.

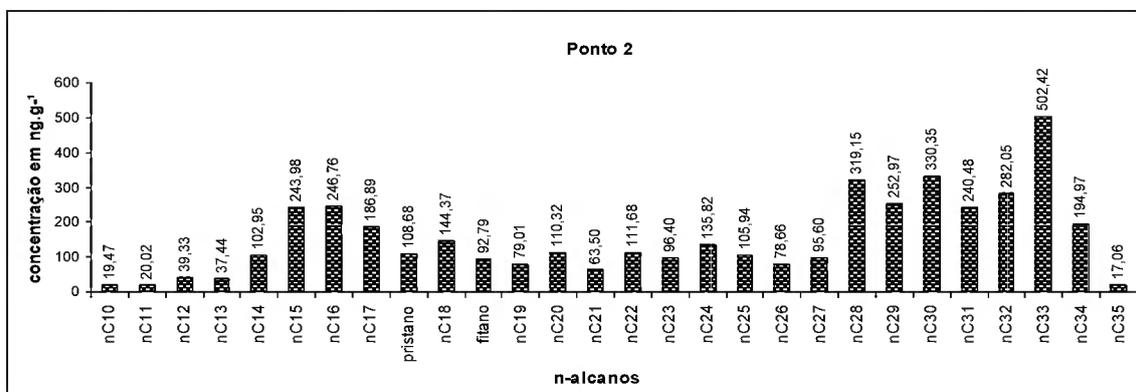


Figura 11 – Distribuição dos n-alcenos no ponto 2.

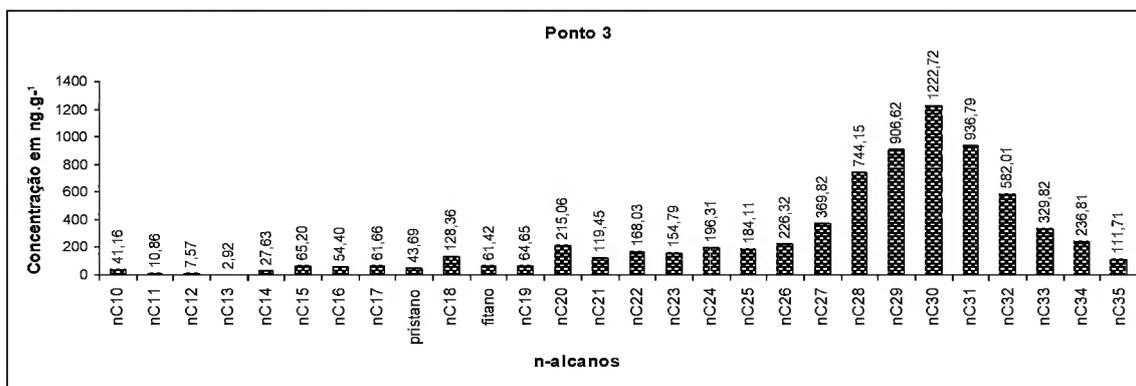


Figura 12 – Distribuição dos n-alcenos no ponto 3.

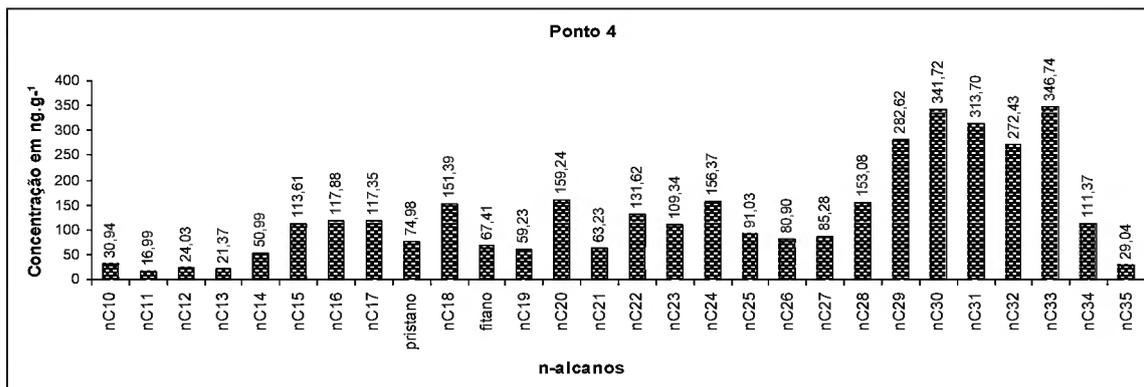


Figura 13 – Distribuição dos n-alcacos no ponto 4.

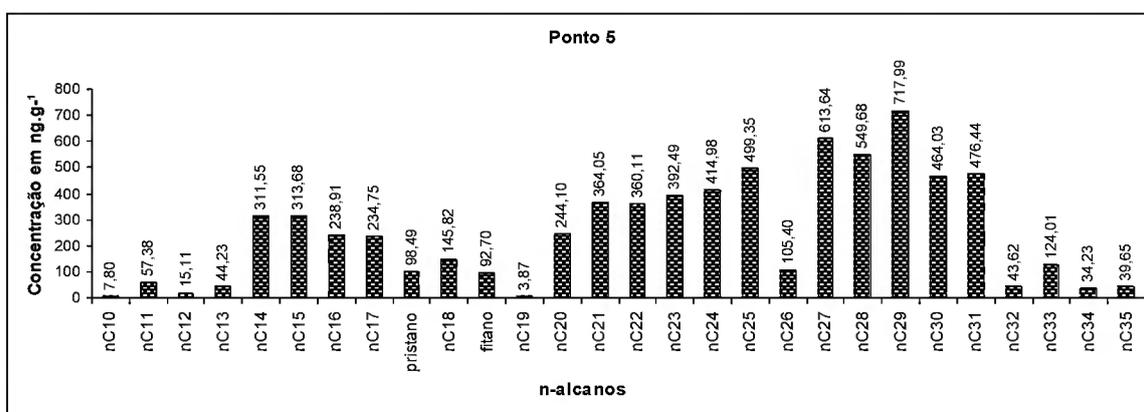


Figura 14 – Distribuição dos n-alcacos no ponto 5.

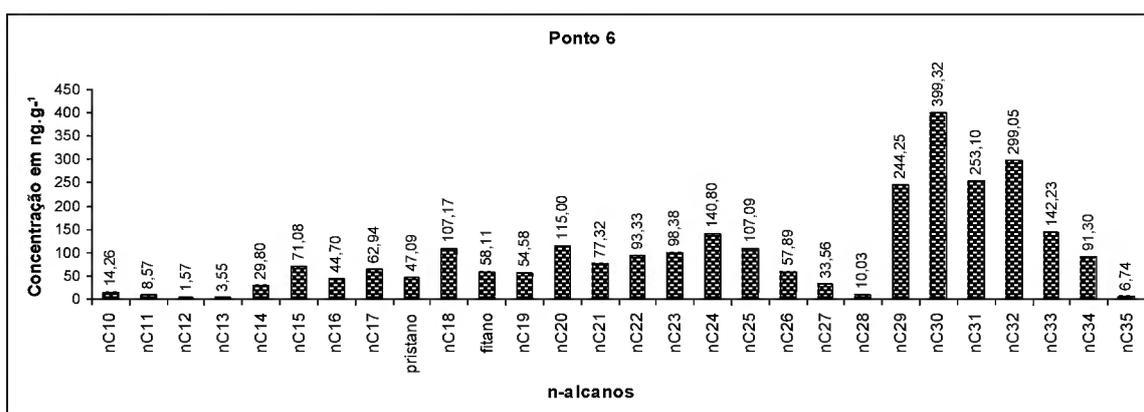


Figura 15 – Distribuição dos n-alcacos no ponto 6.

5.2 – MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR)

Os valores para MCNR foram obtidos através dos dados cromatográficos pela área dos compostos não resolvidos (não individualizados) no cromatograma dividido pela soma das áreas de todos os picos resolvidos (n-alcenos e demais resolvidos).

Os resultados estão expressos na tabela 10 e mostram que no ponto 1 não foi encontrado valor de MCNR, já no ponto 2 o valor MCNR foi de $6,89 \mu\text{g.g}^{-1}$. O ponto 3 apresentou valor maior que o ponto 2, na ordem de $6,96 \mu\text{g.g}^{-1}$. O valor de MCNR no ponto 4 apresentou um decréscimo em relação ao ponto 3 com concentração de $5,21 \mu\text{g.g}^{-1}$. O ponto 5 apresentou maior concentração deste parâmetro em relação a todos os pontos estudados com valor de $10,27 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que o ponto 6 já apresenta uma diminuição do valor de MCNR para $6,66 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 16).

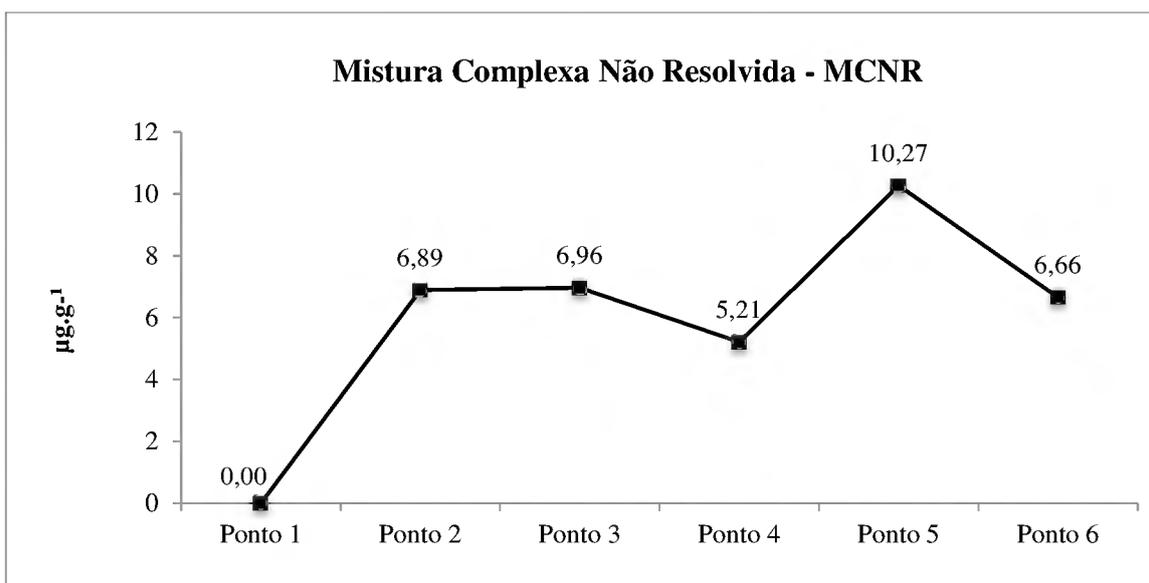


Figura 16 – Distribuição da MCNR nos pontos analisados.

5.3 – ÍNDICES DE AVALIAÇÃO

Os índices de avaliação servem, juntamente com os valores de n-alcenos 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. Os resultados dos referidos índices de avaliação encontram-se na tabela 9.

Os resultados mostram que os hidrocarbonetos majoritários (HM) ficaram na faixa de nC29 a nC33, com o ponto 1 apresentando HM discordante dos demais pontos analisados, sendo nC18 o hidrocarboneto majoritário no ponto em questão.

Tabela 9 – Índice de avaliação de hidrocarbonetos na área de estudo.

Índice de Avaliação	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Hidrocarboneto Majoritário	nC18	nC33	nC30	nC33	nC29	nC30
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

IPC – Índice de preferência de carbono; Prist/Fit – Razão pristano com fitano; nC17/Prist – Razão nC17 com pristano; nC18/Fit – Razão nC18 com fitano; BPM/APM – Razão entre os compostos de baixo peso molecular com os compostos de alto peso molecular.

Os valores da razão de compostos de baixo pelo molecular por compostos de alto peso molecular (BPM/APM) apresentaram-se abaixo de 1, com valores na faixa de 0,12 no ponto 3 a 0,71 no ponto 1. Em relação o IPC houve certa variação entre os pontos, sendo que todos os pontos apresentaram valores abaixo de 2, ficando na faixa de 0,68 no ponto 1 a 1,32 no ponto 5 (Figura 17). Os valores da razão pristano/fitano também se apresentaram próximos de 1, ficando na faixa de 0,71 no ponto 3 a 1,17 no ponto 2 (Figura 18). Com relação aos 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 (Figura 19).

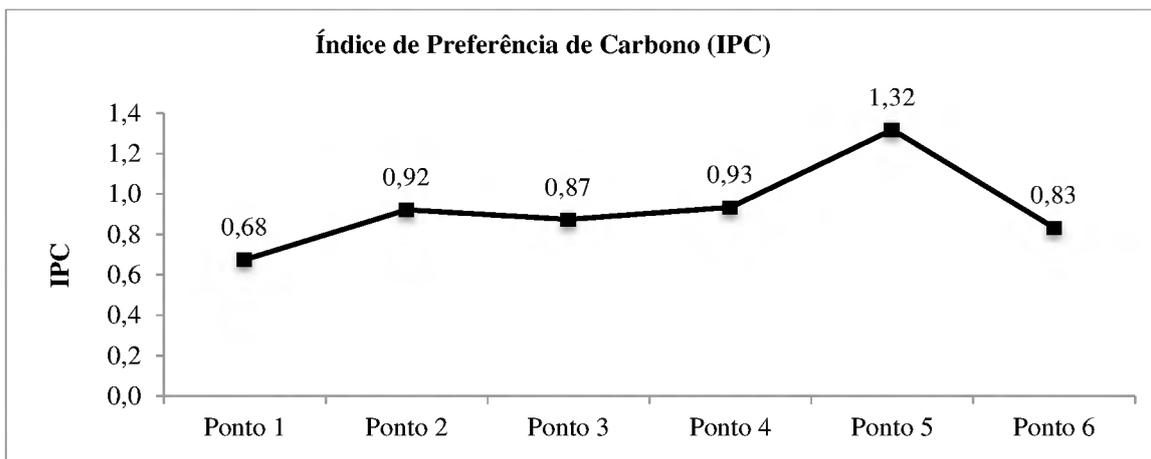


Figura 17 – Distribuição do Índice de preferência de carbono – IPC na área de estudo.

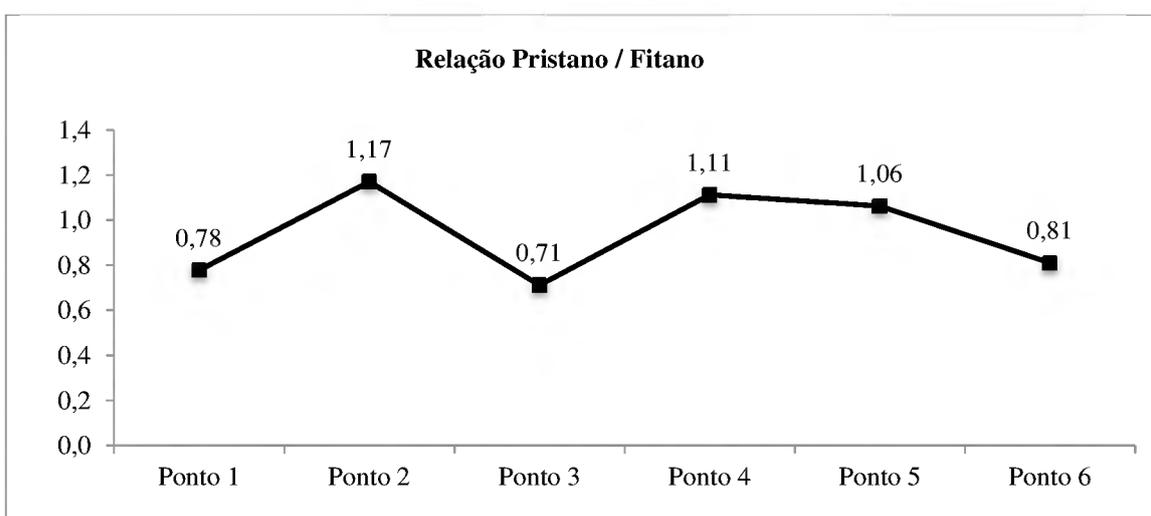


Figura 18 – Distribuição da Razão Pristano/Fiatno na área de estudo.

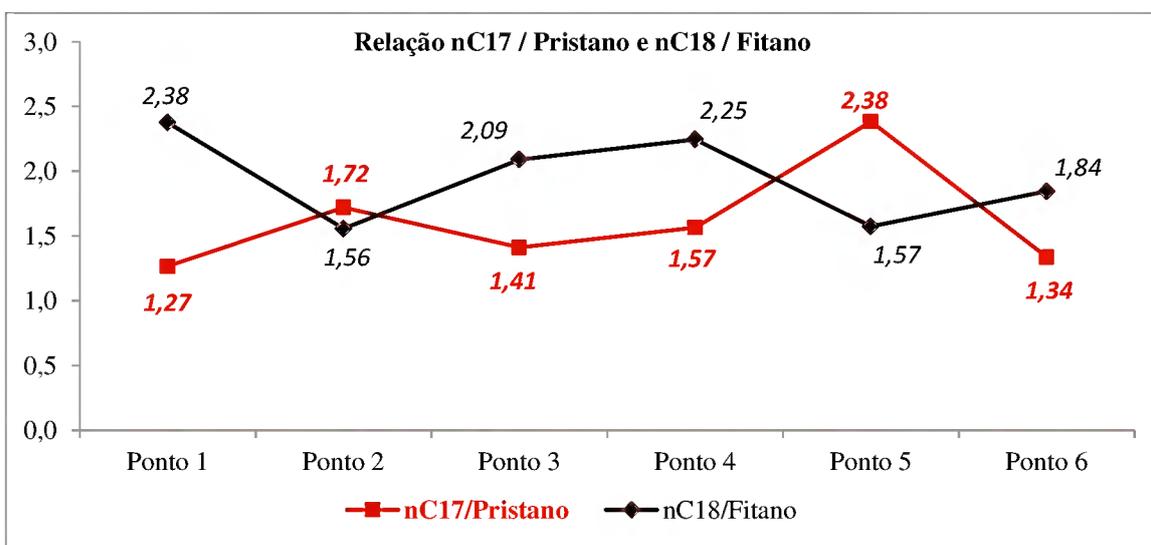


Figura 19 – Distribuição das razões de nC17/Pristano e nC18/Fitano na área de estudo.

5.4 – METAIS PESADOS

Os metais pesados nas amostras de sedimentos foram quantificados por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), reportados em mg.kg^{-1} (Tabela 10).

Tabela 10 – Resultados de metais pesados Zona Portuária de Vila do Conde expressos em mg.kg^{-1} .

Metais	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média
Cádmio (Cd)	1.65	1.71	1.65	1.59	1.88	1.60	1.68
Cobalto (Co)	1.31	2.87	4.34	3.25	5.45	1.23	3.08
Cromo (Cr)	11.86	30.03	163.00	116.80	324.00	10.53	109.37
Cobre (Cu)	3.65	4.50	9.19	7.30	20.24	3.92	8.13
Níquel (Ni)	2.12	2.33	23.50	8.05	30.12	1.30	11.24
Chumbo (Pb)	11.78	49.36	210.70	115.90	336.00	11.99	122.62
Zinco (Zn)	4.87	6.61	25.18	19.06	46.73	3.99	17.74

Os valores de cádmio encontrados nos pontos amostrados exibem pouca variação na concentração do elemento entre os pontos, com valor mínimo de $1,59 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 4 e valor máximo de $1,88 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 5, apresentado média de $1,68 \text{ mg.kg}^{-1}$. Com relação aos índices de referencia de sedimentos todos os pontos ficaram entre os limites ERL e ERM (Figura 20).

O cobalto apresentou média de $3,08 \text{ mg.kg}^{-1}$, com valor mínimo de $1,23 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 6 e valor máximo de $5,45 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 5, mostrando uma maior variação na concentração deste elemento em relação ao cádmio nos pontos estudados. Já os valores de cromo apresentaram grande variação entre os pontos estudados com valor mínimo de $10,53 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 6 e valor máximo de 324 mg.kg^{-1} no ponto 5, tendo como média $109,37 \text{ mg.kg}^{-1}$. Com relação aos índices de referencia de sedimentos os

pontos 1, 2 e 6 ficaram abaixo do índice ERL, já os pontos 3, 4 e 5 ficaram entre os índices ERL e ERM (Figura 21).

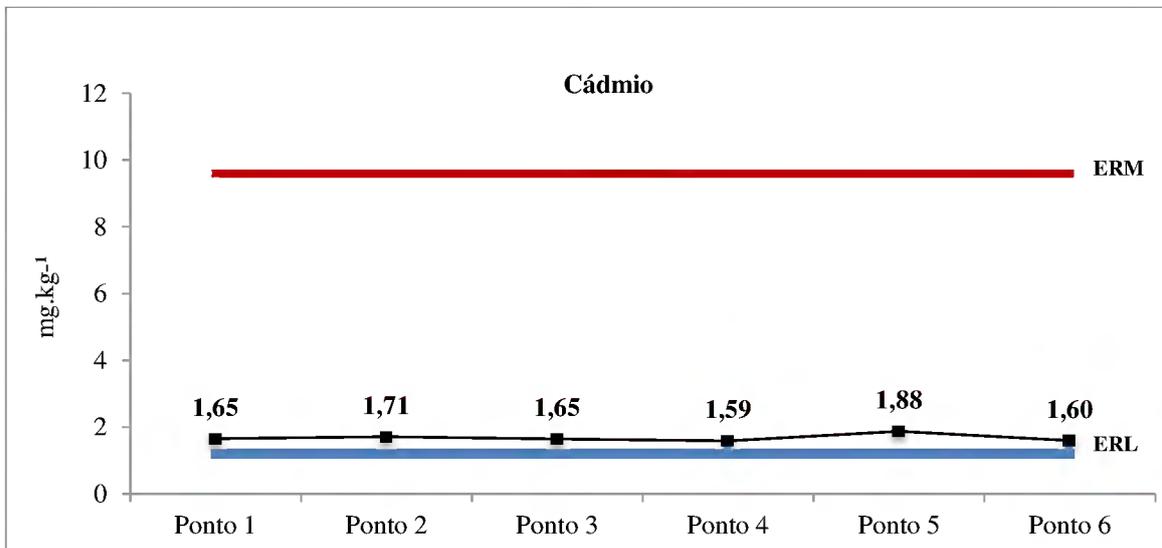


Figura 20 – Valores de cádmio na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

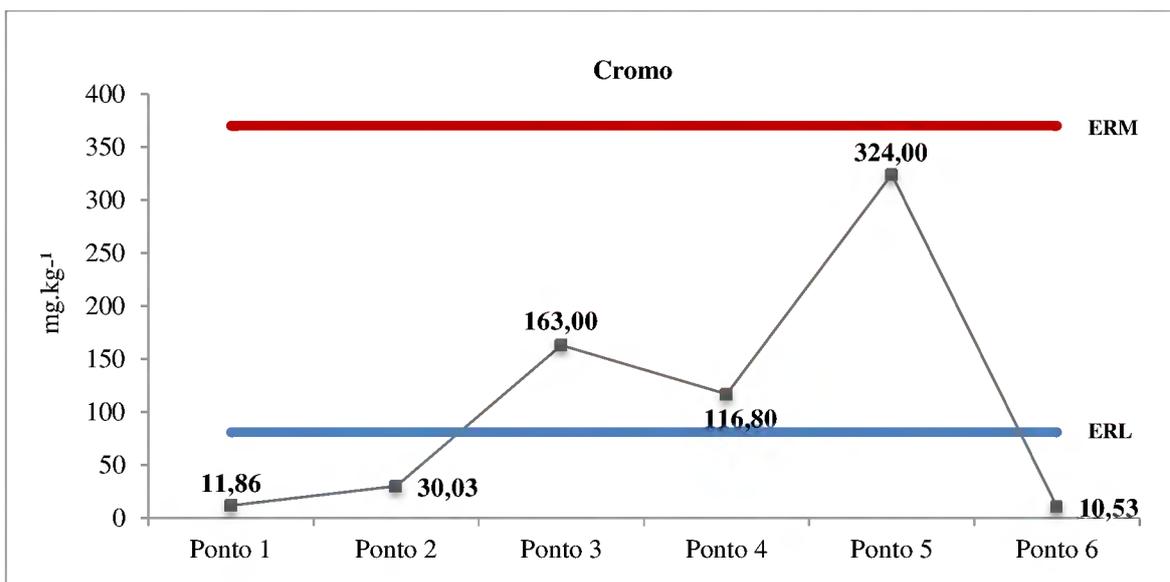


Figura 21 – Valores de cromo na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

O cobre mostrou um comportamento com menor variação nas amostras, com média de $8,13 \text{ mg.kg}^{-1}$, tendo como valor mínimo $3,65 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 1 e $20,24 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 5. Em relação aos índices de referencia de sedimentos todos os pontos ficaram abaixo do índice ERL (Figura 22). Os valores encontrados para o níquel mostram

que para este metal houve boa variação deste metal entre os pontos, com valor mínimo de $1,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 6 e valor máximo de $30,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 5, com média de $11,24 \text{ mg.kg}^{-1}$. Com relação aos índices de referencia de sedimentos os pontos 1, 2, 4 e 6 ficaram abaixo do índice ERL, já os pontos 3 e 5 ficaram entre os índices ERL e ERM (Figura 23).

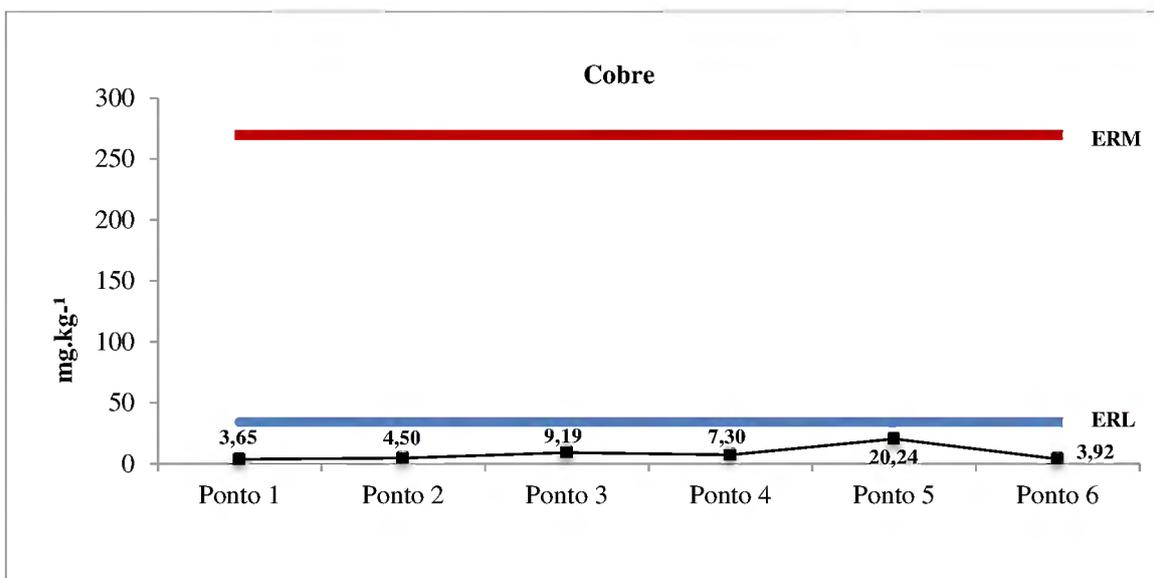


Figura 22 – Valores de cobre na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

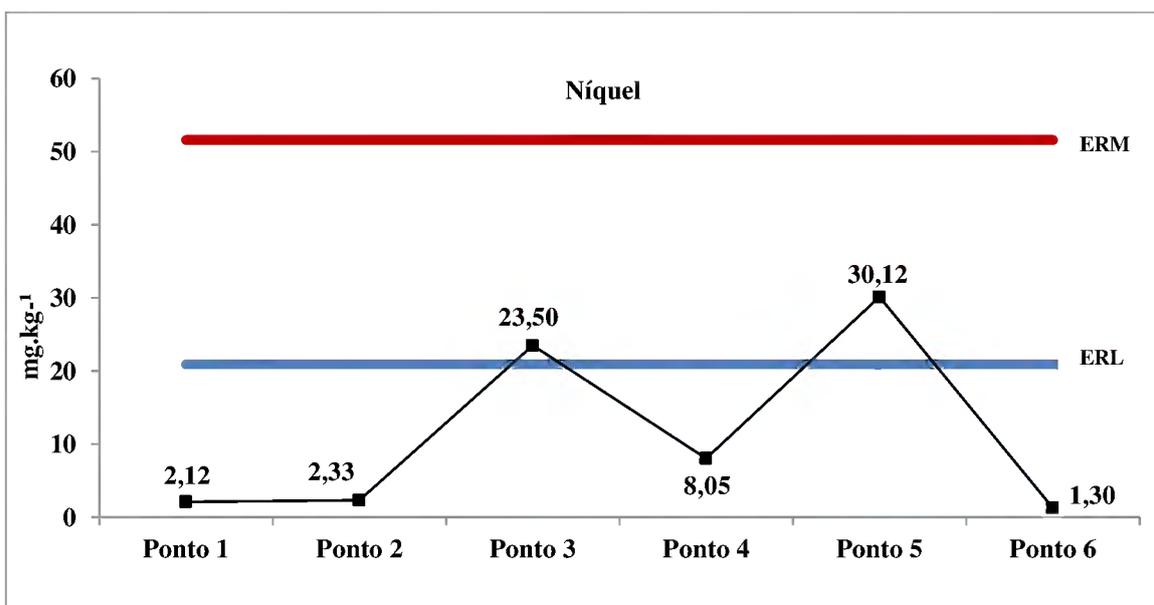


Figura 23 – Valores de níquel na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

O Chumbo foi o metal que apresentou maior variação com valor mínimo de 11,78 mg.kg^{-1} no ponto 1 e valor máximo de 336 mg.kg^{-1} no ponto 5, apresentando média de 122,62 mg.kg^{-1} . Comparando os valores encontrados com os níveis internacionais de referência para sedimentos observa-se que os pontos 1 e 6 estão abaixo do índice ERL, os pontos 2, 3 e 4 ficaram entre os índices ERL e ERM, já o ponto 5 ficou acima do índice ERM (Figura 24). O zinco também apresentou grande variação nos resultados, porém menor do que as apresentadas pelos metais chumbo e cromo. Para o zinco 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, com média de 17,74 mg.kg^{-1} (Tabela 10). Em comparação com os índices de referência de sedimentos todos os pontos ficaram abaixo do índice ERL (Figura 25).

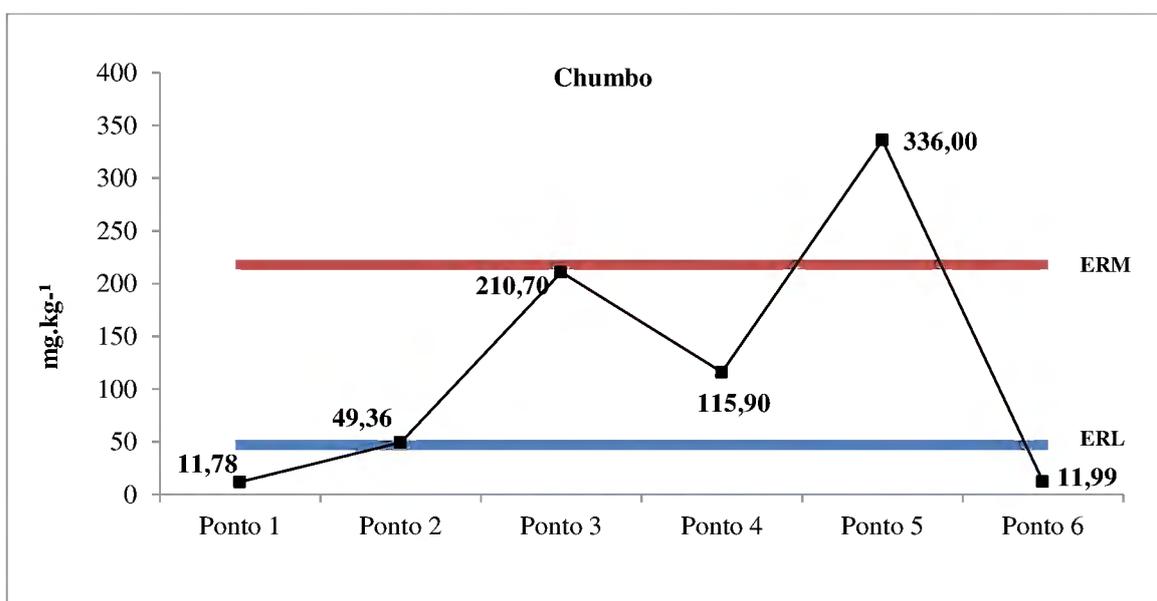


Figura 24 – Valores de chumbo na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

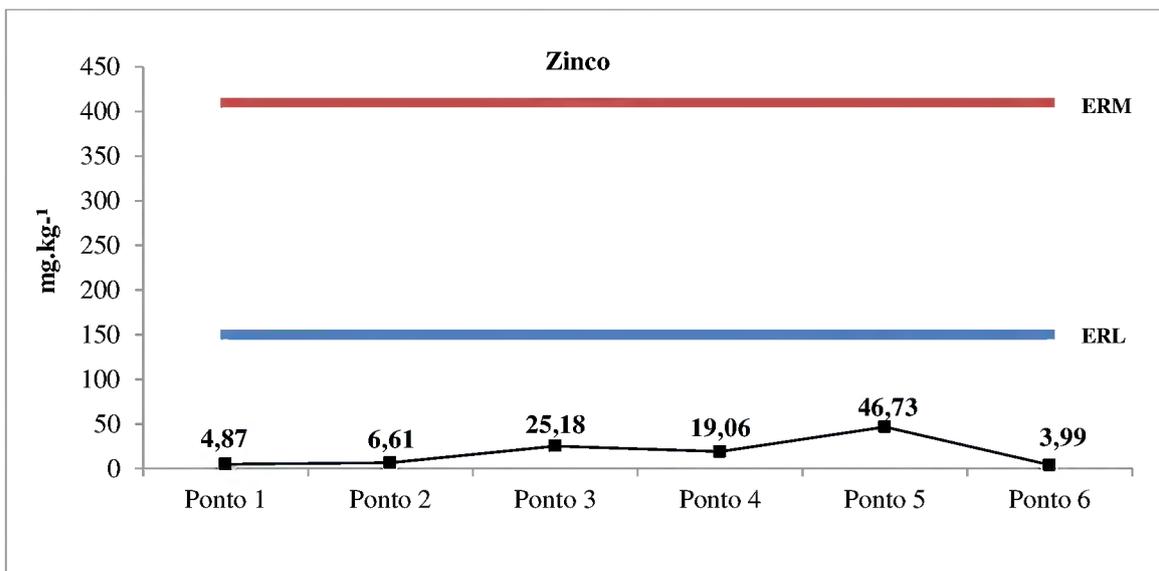


Figura 25 – Valores de zinco na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos proposto por Long et al., (1995).

5.5 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

5.5.1 – Correlação Linear

A Tabela 11 mostra a matriz de correlação linear entre as variáveis estudadas, indicando as correlações significativas entre os pares de variáveis, o que pode indicar grande interligação entre estes pares na área de estudo.

Tabela 11 – Matriz de correlação entre as variáveis (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e n-Alcanos).

	n-Alcanos	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
n-Alcanos	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*	1.0000		
Pb	0.8857*	0.7336	0.9616*	0.9905*	0.9600*	0.9807*	1.0000	
Zn	0.8133*	0.7448	0.9340*	0.9998*	0.9808*	0.9542*	0.9901*	1.0000

* Correlação linear é significativa para $\alpha=0,05$ e $g.l= 4$ (teste bicaudal)

Com base na matriz de correlação percebeu-se que o elemento Cd só obteve correlação significativa com o Cu ($r=0,8371$), não se correlacionando com os demais elementos. Por outro lado, todos os demais pares de dados correlacionaram-se significativamente, exceto os pares n-Alcanos 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 ($r=0,9901$).

5.5.2 – Análise de Componentes Principais

A análise das componentes principais das variáveis Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e n-Alcanos mostrou que a primeira componente (CP1), responde por 89,4% da variância explicada enquanto a segunda componente responde por 6,8%. Tais componentes explicam aproximadamente 92% da variância nas amostras.

De acordo com os valores de cargas (loading), que correlacionam as componentes principais com as variáveis originais, pode-se observar que as variáveis Pb, Cr e Zn obtiveram maior correlação com CP1 e em menor escala as variáveis Ni, Cu e Co. Estas variáveis foram as que também mostraram maior variância amostral. Para a CP2, as variáveis Cd e Cu, foram as que obtiveram maiores correlação (Tabela 12).

A CP1 é positivamente ligada as variáveis Pb, Cr e Zn em maior valor e em menor valor Ni, Cu e Co. As variáveis Pb, Cr e Zn apresentaram maior concentração nas amostras dos pontos 5 e 3, respectivamente (Figura 26), mostrando a relação direta entre as variáveis/pontos com a CP1. Em oposição os pontos 1, 2, 4 e 6 mostraram influencia negativa para CP1.

Tabela 12 – Matriz de correlação entre as variáveis (loadings) e a CP1 e CP2

Variáveis (loadings)	CP1	CP2
Alcanos	0.8905	-0.342
Cd	0.7886	0.5619
Co	0.9623	-0.1561
Cr	0.9867	0.02443
Cu	0.9687	0.1934
Ni	0.9707	-0.1575
Pb	0.9959	-0.06545
Zn	0.9851	0.01852

A CP2 é positivamente ligada as variáveis Cd e Cu, que ocorreram em maior abundância nos pontos 5, 2 e 1, respectivamente. Esta componente possui maior contribuição do Cd no ponto 5, como pode ser observado na figura 27.

Aos dados amostrais, durante a execução da análise de componentes principais, foi realizada a técnica de reamostragem (bootstrapping) com 5.000 reamostragens para se testar a validade da ACP e determinar o grau de significância das variáveis nas amostras. Este resultado pode ser observado nas figuras 28 e 29 relativos a CP1 e CP2 respectivamente.

Os valores de loadings para a CP1 mostram que somente o Cr e o Zn são significantes para esta componente e para CP2 não há valor significativo, baseado na técnica de reamostragem (Figuras 28 e 29).

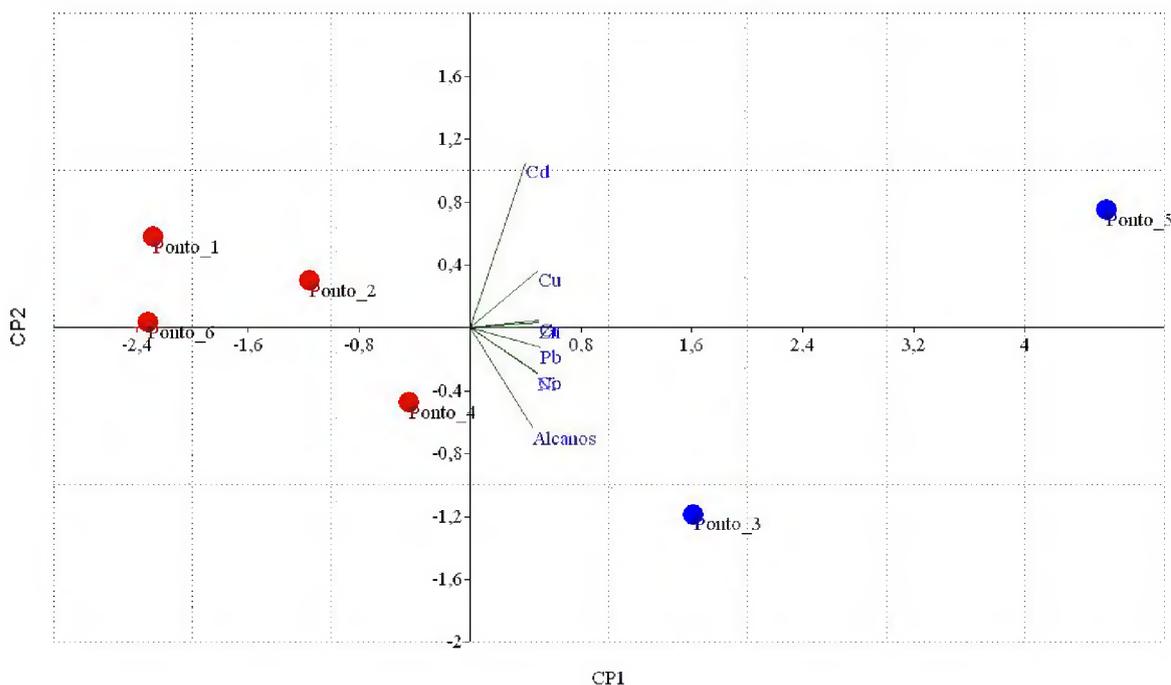


Figura 26 – Análise de componentes principais com a distribuição dos pontos amostrais e as variáveis ao longo dos eixos da componente 1(CP1) e componente 2 (CP2).

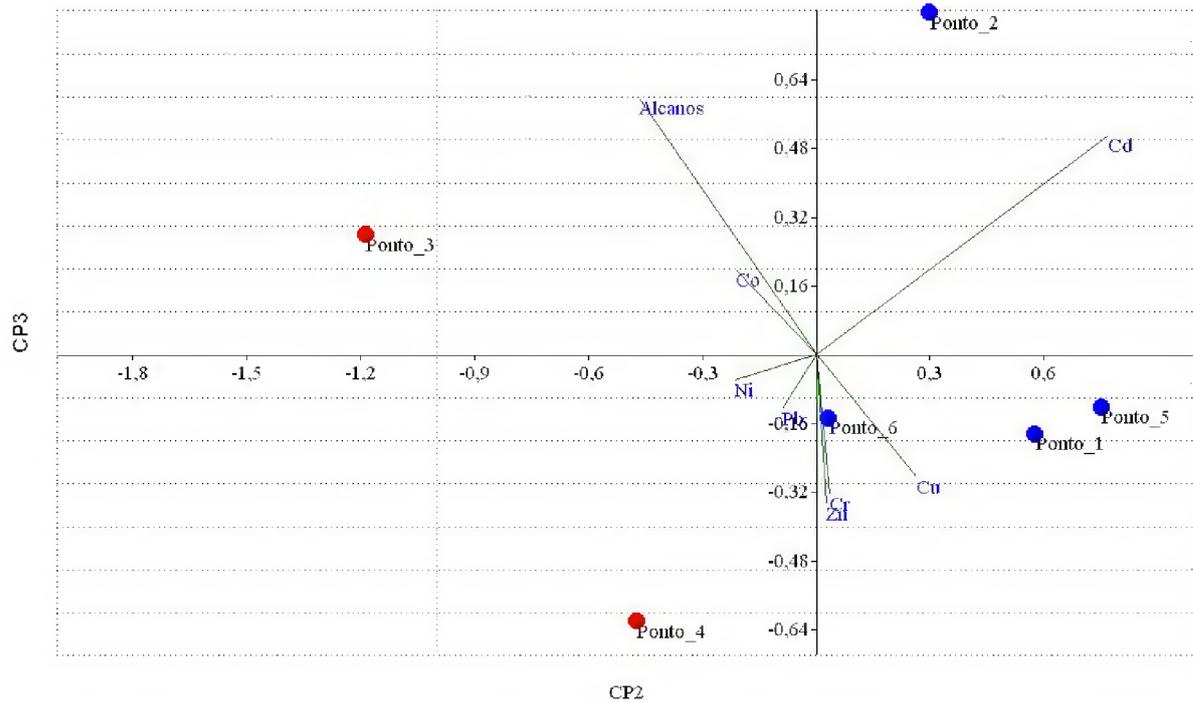


Figura 27 – Análise de componentes principais com a distribuição dos pontos amostrais e as variáveis ao longo dos eixos da componente 2 (CP2) e componente 3 (CP3).

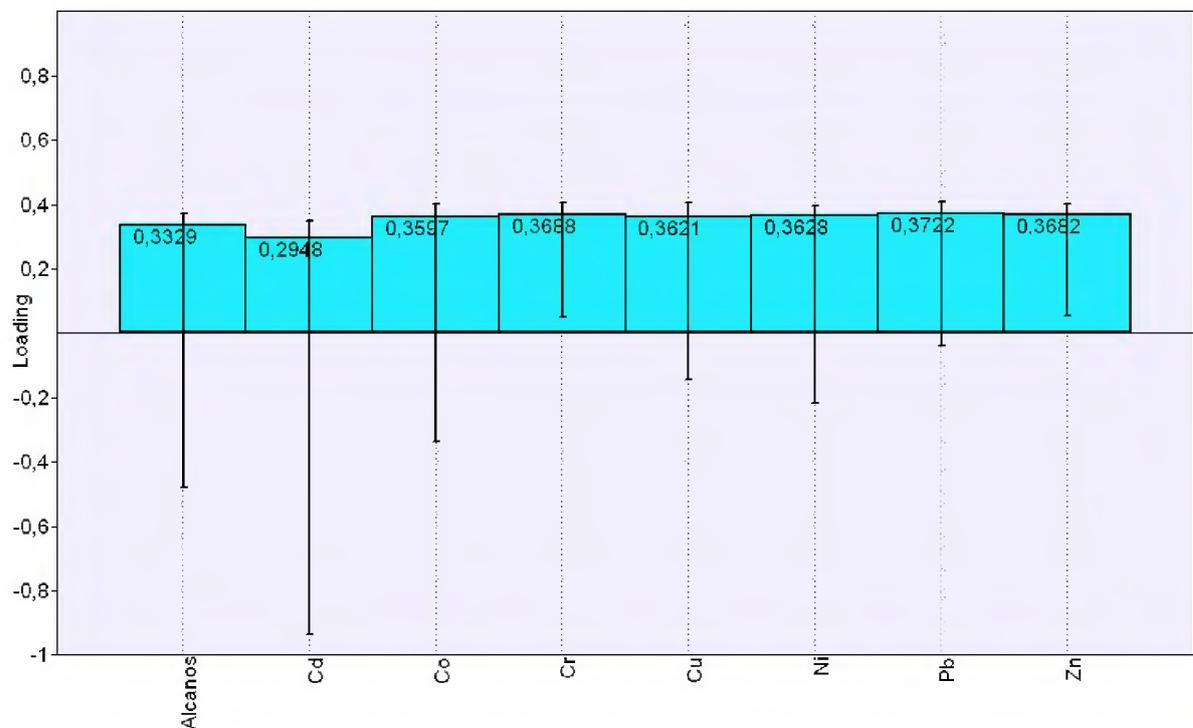


Figura 28 – Loadings das variáveis em relação a CPI, mostrando as variáveis significantes acima do valor zero (eixo X).

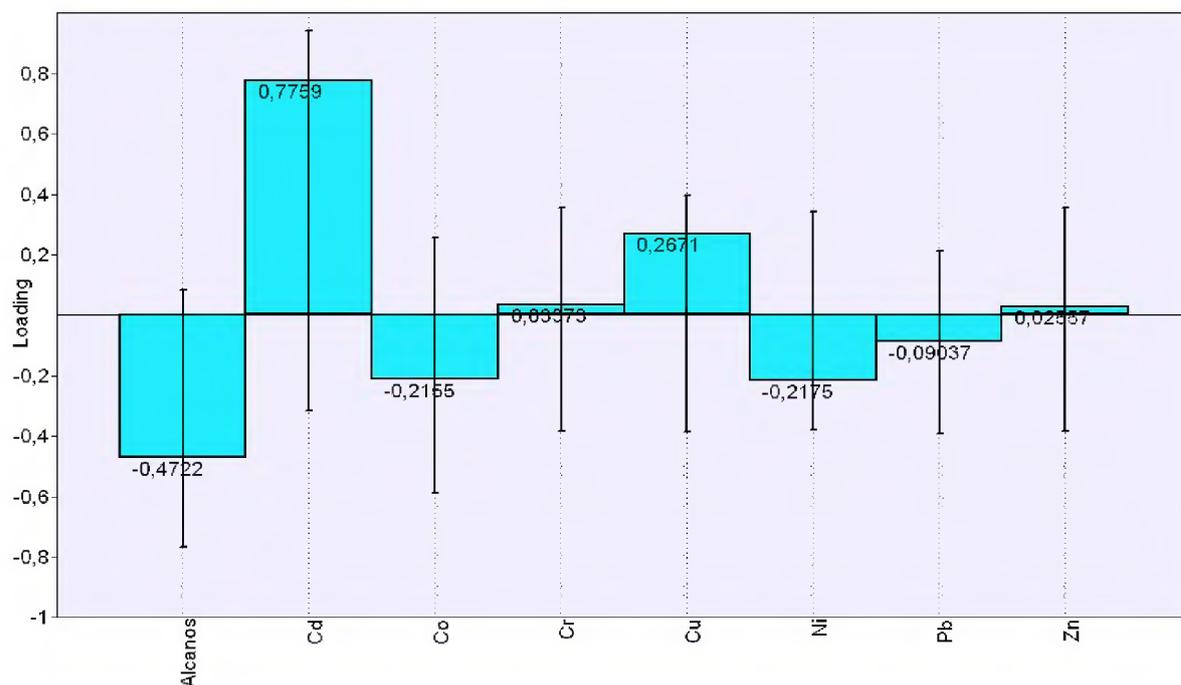


Figura 29 – Loadings das variáveis em relação a CP2, mostrando as que não existem variáveis significantes acima do valor zero (eixo X).

6 – DISCUSSÃO

6.1 – HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Diversos estudos tem sido realizados na costa brasileira e em outras partes do mundo, reportando áreas com sedimentos contaminados por petróleo, entre eles podemos citar os trabalhos desenvolvidos por Wang et al., (1999), Bouloubassi et al., (2001), Readman et al., (2002), Meniconi et al., (2002), Jaffé et al., (2003), Tolosa et al., (2004), Gao et al., (2007), Tarozo et al., (2010) e Harris et al., (2011), entre outros. Estes estudos mostram que além dos valores de hidrocarbonetos alifáticos, vários outros parâmetros têm sido usados para definir sedimentos contaminados em áreas costeiras (Anexo 12).

De acordo com UNEP/IOC/IAEA (1992), os níveis de hidrocarbonetos em sedimentos costeiros não contaminados variam de 5.000 a 10.000 ng.g⁻¹. Os resultados encontrados no rio Pará (zona portuária de Vila do Conde), encontram-se dentro da faixa de concentração para sedimentos costeiros não contaminados, tendo como valor mínimo encontrado 1.526 ng.g⁻¹ e 7.321,72 ng.g⁻¹ para o valor máximo de hidrocarbonetos alifáticos na área de estudo.

Todavia os valores de n-alcenos não são conclusivos para se determinar se uma área está afetada por petróleo. Como exemplo pode-se citar o trabalho de Wu et al., (2001), no Mar Amarelo (Oceano Pacífico), que mostra valores de 0,7 – 15,8 µg.g⁻¹ de n-alcenos, para sedimentos em sua maioria não contaminados, oriundos de contribuição terrígena de vegetais superiores. Readman et al., (2002) em seu estudo no Mar Negro mostram valores de 0,11 – 3,4 µg.g⁻¹ de n-alcenos em sedimentos moderadamente contaminados por petróleo. Meniconi et al., (2002) estudaram os sedimentos de fundo da baía de Guanabara e encontraram valores de n-alcenos que variam de 1,2 – 56,7 µg.g⁻¹, que segundo os autores, estes hidrocarbonetos tem origem antropogênica. Ainda segundo os autores, no mesmo trabalho agora desenvolvido no canal de São Sebastião, 10 dias após um derrame de petróleo, os valores de n-alcenos encontrados foram de 0,22 – 1,77 µg.g⁻¹ e por fim Ventirini et al., (2004), analisando sedimentos de fundo da Baía de Todos os Santos reportam valores de até 189,01 µg.g⁻¹, indicando presença de óleo na área de estudo (Anexo 12). Todos estes estudos em áreas contaminadas mostram valores de n-alcenos que se assemelham com os valores encontrados no rio Pará e fogem um pouco dos valores de referência proposto por UNEP/IOC/IAEA (1992), indicando que no rio Pará houve um input de petróleo.

6.2 – MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR)

A concentração da MCNR é comumente usada como critério diagnóstico de aporte petrogênico, onde valores superiores a quatro indicam a presença de resíduos relacionados ao petróleo, sendo especialmente pronunciada em óleos que resistiram à degradação. (WANG, et al., 1999; READMAN et al., 2002).

Vários estudos têm demonstrado que a presença de MCNR está relacionada com o aporte petrogênico nos sedimentos costeiros.

Readman et al., (2002) obtiveram valores de 1 – 232 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de MCNR em sedimentos contaminados por petróleo no mar Negro. Jaffé et al., (2003), mostram valores de 1,15 – 143,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de MCNR indicando o input de combustível fóssil e/ou resíduo de craqueamento de óleo na baía de Montenegro, Jamaica. Gao et al., (2007) encontraram valores de 3,45 – 7,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de MCNR no estuário do rio da Pérolas, no mar da China e juntamente com outros índices, estes autores concluíram que a área está impactada por petróleo. Harris et al., (2011) reportam valores de MCNR na faixa de 0,04 – 71,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em seu trabalho nos sedimentos marinhos da ilha de Vancouver, Canadá. Estes autores relacionam os valores de MCNR encontrados com o aporte petrogênico no ecossistema e utilizam este parâmetro como confirmação para a presença de óleo (Anexo 12), já Wagener et al., (2011) mostram que os sedimentos da bacia Potiguar, no Brasil estão ausentes de contaminação por petróleo, conclusão está 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 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Os resultados do presente estudo mostram que os valores encontrados no rio Pará estão na faixa de 0,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (não detectado) no ponto 1 a 10,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no ponto 5. Estes valores indicam, segundo estudos dos autores citados acima que a área está tendo contribuição petrogênica, sendo que, de acordo com os valores de MCNR encontrados nos sedimentos de fundo do rio Pará, somente o ponto 1 não está contaminado por petróleo.

6.3 – ÍNDICES DE AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Diversos trabalhos realizados no Brasil e em várias partes do mundo têm utilizado os índices de avaliação para estudo de hidrocarbonetos.

Boulobassi & Saliot (1994) estudando os sedimentos em suspensão no estuário do rio Rhone, na França, encontraram valores de Índice de Preferência de Carbono (IPC) na

faixa de 0,5 – 1,7, mostrando que o estuário do rio Rhone sofreu input de petróleo. Macias-Zamora (1996), em seu trabalho na costa leste do Pacífico, na fronteira entre México e USA, encontrou em valores de IPC na faixa de 0,88 – 1,55 em sedimentos contaminados por petróleo. Boulobassi et al., (2001) mostraram que os valores de IPC na faixa de 1,3 – 4,75 encontrados nos sedimentos estuarinos do rio Changjiang, no mar da China, possuem origem de plantas superiores terrestre e combustíveis fósseis ou relacionados com produtos da não combustão do petróleo.

Celino et al., (2008) desenvolveram seu trabalho em uma área de intensa atividade, com produção e refino de petróleo, bem como atividade portuária, de transporte e navegação. O IPC geral (IPC na faixa de nC14 - nC36) ficou na faixa de 4,31 – 10,90. Estes resultados indicam uma predominância de hidrocarbonetos derivados de matéria orgânica recente. Porém, os autores calcularam o IPC para a fração mais leve dos hidrocarbonetos (IPC na faixa de nC16 - nC20) obtendo os valores de 1,19 – 1,44 para este parâmetro, indicando que os hidrocarbonetos estudados podem estar relacionados com derivados de petróleo. Os mesmos autores calcularam a razão entre os isoprenóides Pristano e Fitano, bem como a razão nC17/Pristano e nC18/Fitano, obtendo os seguintes valores: razão Pristano/Fitano ficou na faixa de 0,0 – 1,23 indicando a predominância de compostos petrogênicos na área e razão nC17/Pristano e nC18/Fitano mostrou grande variação nos valores indicando diferentes graus de degradação nos hidrocarbonetos estudados (Anexo 12).

Gao et al., (2007) mostraram que os valores de IPC encontrados por eles nos sedimentos do rio das Pérolas, estão na faixa de 1,25 – 2,95 indicando duas fontes de hidrocarbonetos, sendo uma de contribuição de vegetais superiores e outra petrogênica. Já os valores da razão dos isoprenóides Pristano/Fitano entre 0,43 – 1,48 indicam que os sedimentos estão contaminados por petróleo, corroborando com os valores de MCNR já citados anteriormente. Os valores da razão nC17/Pristano e nC18/Fitano ficaram na faixa de 0,66 – 1,32 e sugerem que esta contaminação é relativamente recente.

Com relação às amostras de sedimentos de fundo do rio Pará, os hidrocarbonetos dominantes nos sedimentos, os chamados hidrocarbonetos majoritários (HM), apresentaram-se com predomínio de hidrocarbonetos mais pesados, na faixa de nC29 – nC33, sendo que o ponto 1 apresentou padrão diferente, mostrando como hidrocarboneto majoritário o nC18. 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. De acordo com Clark e Finley (1973) e Colombo et al., (1989) a predominância de hidrocarbonetos na faixa de nC23 - nC31 pode indicar como fonte deste hidrocarbonetos 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 (GEARING et al., 1976).

O IPC mostra se há predomínio de n-alcenos ímpares em relação aos n-alcenos pares na distribuição dos hidrocarbonetos nas amostras, indicando assim fonte biogênica ou petrogênica (COOPER e BRAY, 1963). De acordo com os resultados obtidos nas amostras do rio Pará (zona portuária de Vila do Conde), os valores de IPC ficaram próximos de 1, variando de 0,68 no ponto 1 a 1,32 no ponto 5. Segundo Bray e Evans (1961) e Cooper e Bray (1963) os valores de IPC próximos de 1 indicam a presença de petróleo.

De acordo com Broman et al., (1987) e Lecaros et al., (1991), os valores da razão dos isoprenóides pristano e fitano indicam, assim como o IPC, a fonte dos hidrocarbonetos nos sedimentos. Para valores próximos de 1, este índice sugere presença de petróleo nos sedimentos, já para valores na faixa de 1,4 – 6,7, este índice coloca os processos biogênicos como fonte de hidrocarbonetos. No rio Pará os valores da razão de pristano/fitano ficaram na faixa de 0,71 no ponto 3 a 1,17 no ponto 2, sugerindo contribuição petrogênica aos sedimentos.

Já a razão de nC17/Pristano e nC18/fitano, que indica o grau de degradação dos hidrocarbonetos, ficou na faixa de 1,26 - 2,38 para a razão nC17/Pristano e 1,55 – 2,37 para a razão nC18/fitano. De acordo com Colombo et al., (1989), os valores de nC17/Pristano e nC18/fitano abaixo de 1 sugerem degradação do petróleo nos sedimentos, já valores maiores de 1 indicam baixa degradação ou entrada no ecossistema de petróleo fresco.

Com base nos resultados obtidos através dos índices e na comparação destes resultados com outros trabalhos realizados em diversas partes do mundo, os sedimentos do rio Pará apresentam aporte petrogênico recente, nos pontos estudados.

Tomando como base os valores de n-alcenos e MCNR os pontos 3 e 5 são os que apresentaram-se mais impactados por petróleo, sendo que estes pontos abrigam diretamente os piers da zona portuária.

6.4 – METAIS PESADOS

Os metais pesados têm sido estudados em diversas partes do mundo como indicador de impactos ambientais nos ecossistemas aquáticos. 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. Alguns desses estudos estão expressos no anexo 13 e mostram os diferentes níveis de contaminação ambiental no mundo e no Brasil.

Van Griethuysen et al., (2005) estudando a remobilização de metais pesados em sedimentos de lagoas estuarinas na Holanda, encontraram valores elevados para alguns metais pesados principalmente Cr e Pb. De acordo com os autores houve na região ao longo do tempo, uma diminuição na concentração de metais pesados, porém os valores continuam altos e dependendo da estação do ano, estes elementos podem ser disponibilizados para os invertebrados bentônicos do ecossistema local.

Azevedo-Figueroa et al., (2006) analisaram os sedimentos de duas lagoas estuarinas, a lagoa de San José e Lagoa de Joyuda, em Porto Rico. De acordo com os dados apresentados, a concentração de metais pesados mostrou-se elevada na lagoa de San José, principalmente Pb e Zn, indicando contaminação dos sedimentos através de efluentes domésticos e águas superficiais. Já a lagoa de Joyuda, apresentou valores considerados naturais para os metais pesados.

Ip et al., (2007) estudaram os sedimentos do rio das Pérolas, na China, para caracterizar a qualidade ambiental do ecossistema do ponto de vista de metais pesados. Segundo os autores o estuário do rio das Pérolas tem recebido input de metais pesados oriundos da própria zona estuarina, da cidade de Hong Kong e adjacências, sendo que os metais que apresentaram maior concentração nas amostras de sedimentos foram Cr, Pb e Zn.

Wong et al., (2007) analisaram sedimentos fluviais na região de Guiyu, no sul da China, uma área que há quase uma década recicla lixo eletrônico, além de desenvolver a atividade agrícola. Para entender a degradação ambiental causada pelo processamento de resíduos, os autores analisaram os metais pesados nos sedimentos da área em questão. Os valores de metais pesados encontrados nos sedimentos mostraram-se bem elevados, porém o valor máximo de Cu encontrado ficou mais de 15 vezes o valor máximo de referência para o Cu em sedimentos marinhos e estuarinos proposto por Long et al.,

(1995). Chama atenção que não só o Cu, mas o Cd, Ni, Pb e Zn que também estão acima do limite máximo de referência.

Nascimento & Fenzl (1997) analisaram sedimentos dos canais de drenagem da cidade de Belém e encontraram valores expressivos de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn.

Siqueira et al., (2006) determinaram a concentração Co, Ni e Zn em sedimentos de fundo nos sedimentos da plataforma continental amazônica. Os autores mostraram em seu trabalho que os valores encontrados são considerados como de ocorrência natural, não havendo, portanto fontes poluidoras liberando estes elementos para o ambiente em questão.

Lima et al., (2006) estudaram os sedimentos finos (pelíticos) da plataforma continental amazônica e quantificaram os metais pesados Co, Cu, Ni e Zn. Segundo os autores os elementos metálicos encontrados estão ligados a duas frações distintas no sedimento. Uma chamada fração móvel e a outra fração total, sendo que os metais estão ligados a matriz mineralógica e portanto associados a fração total dos sedimentos, o que levou os autores a concluir que a origem destes metais nos sedimentos da plataforma é natural.

Nascimento et al., (2006) analisaram a concentração de Cd nos sedimentos de fundo da baía de Guajará, na região nordeste do estado do Pará. O valor máximo de Cd encontrado no referido estudo está 360 vezes o valor máximo de referência proposto por Long et al., (1995) para sedimentos marinhos e estuarinos. Segundo os autores a origem deste valor anômalo de Cd ainda é desconhecida, porém os autores indicam que as prováveis fontes deste elemento nos sedimentos analisados são as atividades industriais desenvolvidas na cidade de Belém, queima de combustíveis fósseis e despejo de efluentes domésticos.

Celino et al., (2008) desenvolvendo pesquisa nos mangues da baía de Todos os Santos, encontraram nos sedimentos deste ecossistema baixas concentrações de Cd, Cr e Cu. Todavia os autores relacionaram a presença destes metais a esgoto doméstico das cidades da região, atividades de turismo e a falta de tratamento das águas residuárias despejadas na baía.

Buruaem et al., (2012) estudaram os metais pesados em sedimentos de três zonas portuárias ao longo da costa brasileira, a zona portuária de Mucuripi, localizada na baía de Mucuripi, cidade de Fortaleza, Ceará, o complexo portuário industrial de Pecém, localizado a 60 km da Capital cearense e a zona portuária de Santos, a maior do Brasil.

Segundo os autores, os níveis de metais pesados encontrados nas três zonas portuárias excedem os níveis internacionais de referência para sedimentos não contaminados e estão associados as atividades portuárias devido a movimentação de navios e cargas, bem como ao processo de urbanização e industrialização. Ainda tratando-se de zonas portuárias, vale ressaltar os estudos de Lima et al., (2011), que quantificaram diversos parâmetros, inclusive metais pesados, nas águas dos rios Curuperê e Dendê, corpos hídricos que deságuam no rio Pará, área estudada neste trabalho. Segundo os autores a descarga de esgotos não tratados, tem modificado drasticamente a química das águas do rio Curuperê, oferecendo risco a população e ao ecossistema local, principalmente devido à capacidade de biomagnificação de elementos metálicos.

Nos sedimentos da área de estudo o Cádmiu mostrou comportamento quase homogêneo, com pouca variação entre os pontos estudados. Em relação aos resultados encontrados na área de estudo e outros trabalhos realizados (Anexo 13), pode-se observar que os valores de cádmio nos sedimentos da Zona Portuária de Vila do Conde (ZPVC) estão próximos aos valores reportados por Buruaem et al., (2012) referentes as zonas portuárias de Mucuripi e Pecém e corroboram com os valores encontrados por Acevedo-Figueroa et al., (2006) em Porto Rico. Ambas as áreas contaminadas por metais pesados. Em relação ao trabalho de Nascimento et al., (2006) na baía de Guajará, região próxima a área deste estudo. Os valores encontrados nos sedimentos do rio Pará, na ZVPC, estão bem abaixo dos reportados pelo trabalho de Nascimento et al., (2006). Não obstante os valores deste estudo podem ser comparados com valores de outros estudos, em outras áreas contaminadas por metais pesados, descritos no anexo 13. É importante destacar que o ponto onde foi detectado o maior valor de cádmio, foi o ponto 5.

Com relação ao índice de referência para sedimentos proposto por Long et al., (1995), todos os valores encontrados nas amostras da área de estudo ficaram acima do índice ERL ($1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) e abaixo do índice ERM ($9,6 \text{ mg.kg}^{-1}$), sugerindo que os sedimentos estudados estão contaminados com cádmio, sendo que em termos de incidência de efeitos adversos, existe 36,6 % probabilidade de ocorrer algum efeito a biota do ecossistema local.

Apesar de não ser relacionado nos índices internacionais de referência para qualidade de sedimentos, o cobalto foi quantificado neste trabalho para avaliar sua presença no ambiente local.

Os valores de cobalto 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), Lima et al., (2006), em sedimentos não contaminados na plataforma continental amazônica, observa-se que os sedimentos do rio Pará não estão contaminados por cobalto, visto que os valores encontrados na área de estudo estão bem abaixo de valores determinados em outras áreas contaminadas por este metal.

O cromo mostrou comportamento bem heterogêneo nos sedimentos estudados neste trabalho, com grande variação entre os pontos, sendo que o ponto 5 foi o que apresentou maior valor, seguido pelo ponto 3. Em relação a outros estudos deste metal em sedimentos costeiros e estuarinos, os valores encontrados no rio Pará, na ZPVC, mostram certa similaridade com os valores encontrados nos sedimentos contaminados do rio das Pérolas por Ip et al., (2007).

Em comparação aos índices de referência de sedimentos pode-se verificar que os pontos 3, 4 e 5 apresentam valores de cromo acima do índice ERL (81 mg.kg^{-1}) e abaixo do índice ERM (370 mg.kg^{-1}), sendo que o valor encontrado no ponto 5 está bem próximo do limite superior do índice de referência, mostrando que neste ponto os sedimentos estão muito contaminados com cromo, bem como existe a probabilidade de 36.6 % de ocorrer algum efeito adverso na biota aquática local devido a presença deste metal. Não obstante é válido ressaltar que os pontos 1, 2 e 6 não estão contaminados com cromo, pois apresentam valores abaixo do índice ERL para o metal.

Nos sedimentos analisados do rio Pará, Zona Portuária de Vila do Conde, o cobre mostrou variação moderada com o ponto 5 apresentado maior valor, seguido do ponto 3. Em relação aos valores de outras áreas estudadas, os níveis de cobre nos sedimentos do rio Pará apresentam certa similaridade com os valores encontrados por Burumaem et al. (2012) nos sedimentos das zonas portuárias de Mucurupi, Pecém e Santos, aos sedimentos não contaminados na baía de Todos os Santos estudados por Celino et al., (2008), aos sedimentos não contaminados da lagoa Joyuda, em Porto Rico estudados por Acevedo-Figueroa et al., (2006), entre outros (Anexo 13).

Com relação aos índices de referência para qualidade de sedimentos, proposto por Long et al., (2005), todos os pontos analisados ficaram abaixo do índice ERL (34 mg.kg^{-1}), indicando que raramente, em torno de 9%, seriam observados efeitos adversos a biota em relação ao cobre nas amostras analisadas.

O níquel apresentou grande variação na concentração nas amostras do rio Pará, sendo que o ponto 5 apresentou maior concentração do metal, seguido pelo ponto 3. Quando se compara os valores encontrados nos sedimentos do rio Pará, com os valores de níquel em sedimentos de outras áreas ao redor do mundo, pode-se observar que os deste estudo estão próximos aos valores reportados por Siqueira et al., (2006) e Lima et al., (2006) para sedimentos não contaminados da plataforma continental amazônica. Já o trabalho de Van Griethuysen et al., (2005) mostra valores de sedimentos contaminados por metais pesados e que podem ser comparados com os sedimentos do rio Pará. Outro estudo importante de ser mencionado é de Wong et al., (2007) que analisaram os sedimentos contaminados da região de Guiyu, no sul da China e mostram, em parte, valores próximos aos encontrados nos sedimentos da área de estudo.

Em relação aos índices de referência para qualidade de sedimentos, os pontos 1, 2, 4 e 6 ficaram abaixo do índice ERL ($20,9 \text{ mg.kg}^{-1}$). Já os pontos 3 e 5 ficaram acima do índice ERL e abaixo do índice ERM ($51,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) para o níquel. Em termos de efeito no ambiente, a concentração do níquel encontrada nos sedimentos estudados, tem 16,7 % de possibilidade de causar algum efeito adverso a biota aquática, nos pontos 5 e 3. De acordo com os níveis de referência para o níquel proposto por Long et al., (1995) os sedimentos dos pontos 3 e 5 da área de estudo estão contaminados pelo referido metal.

Nas amostras analisadas, o chumbo foi o metal que apresentou maior variabilidade entre os pontos estudados. Sendo o ponto 5 foi o que mostrou maior valor do metal. Os pontos 3 e 4, apresentaram também valores elevados para o chumbo. Vários trabalhos relatam valores elevados deste metal presente em sedimentos de vários corpos hídricos ao redor do mundo, vale a pena ressaltar os trabalhos desenvolvidos por Van Griethuysen et al., (2005), Acevedo-Figueroa et al., (2006), Ip et al., (2007), que relatam a presença elevado do chumbo em sedimentos estuarinos contaminados por metais pesados. Pode-se destacar também os valores reportados por Wong et al., (2007), em uma área de reciclagem de lixo eletrônico contaminada por metais pesados, principalmente cobre, níquel, chumbo e zinco. Os valores de chumbo reportados pelos autores não estão muito longe dos detectados no rio Pará, alvo deste estudo, evidenciando a contaminação dos sedimentos do rio Pará por este metal.

Tomando como base os dados dos índices de referência, verificamos que os pontos 1 e 6, ambos mais distantes da zona portuária, apresentam concentração de chumbo abaixo do limite ERL ($46,7 \text{ mg.kg}^{-1}$), portanto não contaminados pelo metal. Os

pontos 3 e 4 apresentam concentração de chumbo acima do índice ERL e abaixo do índice ERM (218 mg.kg^{-1}), indicando que os sedimentos nestes pontos estão contaminados e que existe a possibilidade (em torno de 23,5%) de possíveis efeitos adversos na biota aquática e que estes efeitos ocasionalmente podem ocorrer. O ponto 5 apresentou valor superior ao índice ERM, indicando que os sedimentos neste ponto estão contaminados pelo metal e que frequentemente (90,2 %) pode haver efeitos adversos a biota.

O zinco nas amostras analisadas apresentou comportamento com certa variabilidade entre os pontos, sendo o ponto 5 o que mostrou maior concentração do metal. 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 (Anexo 13).

Em relação aos índices de referencia para qualidade de sedimentos, todos os pontos analisados apresentaram valores abaixo do índice ERL (150 mg.kg^{-1}), indicando que os sedimentos do rio Pará não estão contaminados por zinco.

6.5 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A análise de correlação mostrou ligação muito forte entre os metais Cr, Pb e Zn, bem como boa correlação entre os metais Cr, Pb, Zn, Ni e Co com os n-alcanos, podendo indicar que as prováveis fontes destes contaminantes nos pontos são as mesmas.

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

Com relação aos resultados da análise de componentes principais, estes mostraram que os metais Pb, Cr e Zn são os que apresentaram maior variância amostral e portanto maior influencia nos resultados. É interessante notar que estes elementos são os que, em termos absolutos, apresentam maior concentração nas amostras, evidenciando sua forte influencia ao ecossistema local.

Em termos de pontos amostrados, a ACP também destacou os pontos 3 e 5 como os que mais apresentaram variabilidade nas amostras, indicando que estes são os pontos mais influenciados pelas variáveis estudadas. É importante ressaltar que somente o Cr e o Zn se mostraram significantes após a aplicação da técnica de bootstrapping, indicando que

estas variáveis podem ser utilizadas para se inferir sobre a população amostral. O Pb, variável que mostrou forte correlação com a primeira componente, não se mostrou significante, indicando o valor amostral desta variável não representa sua distribuição na população.

Ao se analisar as possíveis fontes destes contaminantes em ecossistemas costeiros e estuarinos, pode-se tomar como base os trabalhos desenvolvidos por Jesus et al., (2004), nos sedimentos estuarinos de Vitória, no estado do Espírito Santo, que indica como fontes de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn as atividades portuárias, entre outras, quase todas ligadas ao despejo de esgoto na rede de drenagem.

Já trabalho de Garcia et al., (2010), que estudaram a distribuição de metais pesados em uma área de refino de petróleo, na zona estuarina da lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, indica como fontes dos metais Cd, Cu Pb e Zn o complexo portuário urbano-industrial da cidade de Rio Grande e Ni e V como oriundos do processo de refino de petróleo.

Tomado como base dos 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 n-Alcanos 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 na área portuária.

Já a presença de Cd e Cu pode estar relacionada com outras atividades industriais desenvolvidas na área.

7 – CONCLUSÕES

- Os hidrocarbonetos alifáticos mostraram-se presentes em todos os pontos analisados, com predominância de compostos de maior peso molecular entre a faixa de nC29 e nC31.
- O IPC mostra que não houve predomínio entre hidrocarbonetos pares e ímpares, indicando a presença de óleo, fato verificado pela relação pristano/fitano que também indicou aporte petrogênico na área de estudo, sobretudo nos pontos 3 e 5.
- As razões nC17/Pristano e nC18/Fitano mostraram que este input de petróleo foi recente, devido ao baixo grau de degradação dos compostos orgânicos.
- Embora a MCNR não tenha sido detectada no ponto 1, ela foi bastante evidente nos outros pontos amostrados, principalmente nos pontos 3 e 5, sendo este parâmetro o mais forte indicador de contribuição petrogênica nos sedimentos, confirmando o input de petróleo nos sedimentos da área estudada.
- Com base nos índices de avaliação de hidrocarbonetos e nos valores de n-alcenos e MCNR os sedimentos do rio Pará sofreram aporte petrogênico recente e os pontos 3 e 5 foram os mais impactados.
- 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.
- Os metais Cu e Zn nos pontos estudados ficaram baixo do índice ERL, indicando que os sedimentos do rio Pará não estão contaminados por estes elementos.
- Os metais Ni, Cd e Cr estão entre os limites ERL e ERM indicando que os sedimentos estão moderadamente contaminados por estes metais.
- As concentrações de Pb estiveram acima do índice ERM indicando que os sedimentos do rio Pará estão contaminados por este metal, sobretudo os pontos 3 e 5.
- Os sedimentos dos pontos 3 e 5 estão mais impactados pelos contaminantes estudados, sobretudo por Cr e Zn, que se mostraram mais significantes em relação a ACP.
- A área de estudo está impactada por poluentes orgânicos e metálicos, sobretudo nos pontos 3 e 5 que correspondem aos piers da zona portuária, caracterizando uma grande influencia antrópica, o que pode causar impactos adversos no ecossistema aquático local.

8 – RECOMENDAÇÕES

De um modo geral a área de estudo está sendo impactada por poluentes metálicos e orgânicos. Isto fica bem evidente quando se visualiza os resultados analíticos, bem como os dados estatísticos apresentados neste trabalho. Sobretudo os pontos 3 e 5 são os que apresentaram maior influencia antrópica em relação aos parâmetros estudados.

Várias fontes podem ser relacionadas a entrada destes poluentes no ecossistema, tais como a intensa atividade portuária que movimentam cargas líquidas de combustíveis e outros produtos, a atividade industrial desenvolvida nas proximidades de área, bem como o despejo de esgoto não tratado (in natura) oriundo dos núcleos urbanos próximos.

Como alguns poluentes metálicos podem ocorrer associados ao petróleo e seus derivados, fica bem nítida a relação de alguns metais pesados encontrados na área de estudo com as ocorrências de óleo detectadas, sobretudo a relação do Pb, Ni e Zn com os hidrocarbonetos nos pontos 3 e 5.

Em suma pode-se perceber, que a área como um todo necessita de um programa de monitoramento dos recursos naturais, principalmente os hídricos, com o acompanhamento periódico do ecossistema local através de estudos nas diversas áreas do conhecimento, principalmente da biologia e biogeoquímica para se determinar se estes poluentes mensurados estão sofrendo biomagnificação na cadeia trófica.

9 – REFERÊNCIAS

ACEVEDO-FIGUEROA, D., JIMÉNEZ, B. D.; RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. **Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico.** Environmental Pollution 141(2): 336-342. 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for copper.** 314p. 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for cobalt.** 156p. 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for nickel.** 397p. 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for zinc.** 352p. 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for lead.** 582p. 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Draft toxicological profile for cadmium.** 512p. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for chromium.** 610p. 2008.

ANDRADE, C. B, de & PATCHINEELAM, S. R. **Especiação de metais-traço em sedimentos de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*.** Química Nova. p733- 736. 2000.

API - **Risk-based methodologies for evaluation petroleum hydrocarbon impacts at oil and natural gas E&P Sites.** American Petroleum Institute. n° 4709. 100p. 2001.

BAIRD, C. **Química ambiental.** Trad. Maria Angela Lobo Recio e Luis Carlos Marques Correa. Ed. Bookman, Porto Alegre. 622p. 2004.

BÍCEGO, M. C.; SEYFFERT, B. H.; MARTINS, C. C. & FILMAN, G. **Poluição por petróleo.** In: PoluiçãoMarinha. Org. José A. Baptista Neto, Monica Wallner-Kersanach, Soraya Maia pachthineelam. Ed. Interciência. p77 - 96. 2008.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. **Hydrocarbons of marine phytoplankton.** Marine Biology n° 8. p183-189. 1971.

BOULHOSA, M. B. M. & MENDES, A. C. **Mapeamento dos índices de sensibilidade ambiental ao derramamento de óleo através de imagens SPOT 5, na região portuária de Vila do Conde – Barcarena – PA.** In: Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, Brasil. p3597-3603. 2009.

BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A. **Implications of a multi-layered nepheloid system for hydrocarbon distributions and transport in a microtidal Mediterranean estuary.** Marine Chemistry 46: 101-117. 1994.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. **Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea.** Marine Pollution Bulletin 42(12): 1335-1346. 2001.

BRAY, E. E. & EVANS, E. D. **Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds.** Geochimica et Cosmochimica Acta 22(1): p.2-15. 1961.

BROMAN, D.; COLMSJÖ, A.; GANNING, B.; NÄF, C.; ZEBÜHR, Y.; ÖSTMAN, C. **Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston.** Marine Pollution Bulletin 18(7): 380-38. 1987.

BURNS, K. A.; VOLKMAN, J. K.; CAVANAGH, J., BRINKMAN, D. **Lipids as biomarkers for carbon cycling on the Northwest Shelf of Australia: results from a sediment trap study.** Marine Chemistry n° 80. p103– 128. 2003.

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M.S. **Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil.** Marine Pollution Bulletin. 64(3): 479-488. 2012.

CAMPOS, M. L. A. **Introdução a biogeoquímica de ambientes aquáticos.** Editora Átomo. Campinas – SP. 209p. 2010.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M.; FARIAS, C. O. **Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.** Química Nova 32: 1805-1811. 2009.

CDP - Companhia Docas do Pará. <http://www.cdp.com.br/porto.php?nIdPorto=6>, acessado em 04/01/2012. 2012.

CELINO, J. J.; OLIVEIRA, O. M. C.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S. & GARCIA, K. S. **Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil.** Revista Brasileira de Geociências. Vol. 38(4). p753-760. 2008.

CELINO, J.J.; TRIGUIS, J. A.; VEIGA, I. G. QUEIROZ, A. F. S. **Biomarcadores e “fingerprints” de hidrocarbonetos nos sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia.** Revista Brasileira de Geociências 38 (2 - suplemento): 186-196. 2008.

CHAPMAN, P. M. & MANN, G. S. **Sediment Quality Values (SQVs) and Ecological Risk Assessment (ERA)**. *Marine Pollution Bulletin* 38(5): 339-344. 1999.

CLARK, R. C. JR. AND FINLEY, J. S. **Techniques for analysis of para• n hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms**. In.: *Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*, American Petroleum Institute, Washington, DC. p161-172. 1973.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. **Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes, Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina**. *Environ. Sci. Technol.* **23**: 888-894. 1989.

COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, J. L. & COLOMBO, J. C. **Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources**. *Marine Pollution Bulletin* 40(11): p989-998. 2000.

COOPER, J. J.; BRAY, E. E. **A postulated role of fatty acids in petroleum formation**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, n° 27. p1113-1127. 1963.

CORRÊA, I. C. S. **Aplicação do diagrama de Pejrup na interpretação da sedimentação e da dinâmica do estuário da baía de Marajó-PA**. *Pesquisas em Geociências*. 32 (2). p109 – 118. 2005.

DALRYMPLE, R.W. & CHOI, K. **Morphologic and facies trends through the fluvial–marine transition in tide-dominated depositional systems: a schematic framework for environmental and sequence-stratigraphic interpretation**. *Earth-Science Reviews* 81, 135–174. 2007.

DALRYMPLE, R.W.; ZAITLIN, B.A.; BOYD, R. **Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphic implications**. *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1130–1146. 1992.

DEER, W. A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 727p. 2008.

EPA – 3540C. **Soxhlet extraction**. In: *Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. v. I-B Environmental Protection Agency*. 1986.

EPA 3610B. **Alumina cleanup**. In: *Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B Environmental Protection Agency*. 1986.

EPA 3630C. **Silica gel cleanup**. In: *Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B Environmental Protection Agency*. 1986.

EPA 6010B. **Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry** In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B Environmental Protection Agency. 1986.

EPA 8015B. **Nonhalogenated organics using GC/FID.** In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. V. I-B Environmental Protection Agency. 1986.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** Ed. Interciência. Rio de Janeiro. 826p. 2011.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente.** Editora Unicamp. Campinas – SP. 399p. 2010.

FIGUEIREDO, L. H. M.; FIGUEIREDO, LUIS H. M.; WAGENER, A. L. R.; DAGAUT, J.; SALIOT, A. **Non-aromatic hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil.** Journal of the Brazilian Chemical Society 19: 516-527. 2008.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin. Springer-Verlag. 486p. 1983.

GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A.; FUJUN, MA. **Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea.** Environmental Pollution 148(1): 40-47. 2007.

GARCIA, F. A. P.; MIRLEAN, N. & BAISCH, P.R. **Marcadores metálicos como avaliação do impacto crônico de emissões petroquímicas em zona urbana.** Química Nova, Vol. 33, nº 3. p.716-720. 2010.

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTLE, T. F.; LYTLE, J. S **Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey.** Geochimica et Cosmochimica Acta 40(9). p1005-1017. 1976.

GESAMP. **Anthropogenic influences on sediment discharge to the coastal zone and environmental consequences.** Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. UNESCO-IOC. 67p. 1993.

GIGER, W.; SCHAFFNER, & C. WAKEHAM, S. G. **Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland.** Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 44. p 119-129. 1980.

GREGÓRIO, A. M. da S. & MENDES, A. C. **Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajara Bay, Amazon).** Continental Shelf Research nº 29. p 609–618. 2009.

GUNDLACH, E. R.; MCCAIN, J. C.; FADLALLAH, Y. H. **Distribution of oil along the Saudi Arabian coastline (May/June 1991) as a result of the Gulf War oil spills.** Marine Pollution Bulletin. 27:93-96. 1993.

GUSMÃO, L. F. M. **Efeitos do cobre e cromo na comunidade zooplanctônica: Um estudo experimental em mesocosmos.** 288p. Dissertação (mestrado em engenharia de São Carlos). Universidade de São Paulo – USP. 2004.

GUY, R. D.; CHAKRABARTI C. L. **Studies of metal–organic interactions in model systems pertaining to natural waters.** Canadian Journal of Chemistry 54(16): 2600-2611. 1976.

HAMMER, O.; HARPER, D. A.T.; RYAN, P.D. **Paleontological statistics software package for education and data analysis.** Palaeontologia Electronica 4(1): 9pp. 2001.

HARRIS, K. A.; YUNKER, M; B. DANGERFIELD, N.; ROSS, P. S. **Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters.** Environmental Pollution 159(10): 2665-2674. 2011.

HONG, Z.; GUANGHUI, H.; CUIZHAN, Z.; PEIRONG, W.; YONGXIN Y. **The quantitation and origin of C40+ n-alkanes in crude oils and source rocks.** Organic Geochemistry n° 34. p1037–1046. 2003.

IP, C. C. M.; LI, X. D., ZHANG, G., WAI, O. W-H.; LI, Y.-S. **Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China.** Environmental Pollution 147(2): 311-323. 2007.

JAFFE, R.; GARDINALI, P. R.; CAI, Y.; SUDBURRY, A.; FERNANDEZ, A.; HAY, B. J. **Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways.** Environmental Pollution. n° 123. p 291–299. 2003.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.** Química Nova 27: 378-386. 2004.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **An Introduction to Organic Geochemistry.** Longman Scientific & Technical. 265p. 1993.

LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. **The Global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 42. p 289-303. 1978.

LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. **Tetra- and pentacyclic, natural-occurring, aromatic hydrocarbon in recent sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 43. p 1687-1691. 1979.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística aplicada.** Trad. Luciana Paulete Viana. 4 ed. São Paulo. Editora Pearson Prentice Hall, 637p. 2010.

LATTIN, J.; CARROL, J. D.; GREEN, P. E. **Análise de dados multivariados.** Trad. AVRITSCHER, H. São Paulo. Ed. Cengage Learning. 455p. 2011.

LECAROS, O.P.; ALBERTI, P & ASTORGA, M. S. **Hidrocarburos parafínicos em águas del Estrecho de Magallanes**. Revista de Biología Marina. 26 (1). 61-74. 1991.

LEITE, M. A. **Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana – SP**. 215p. Tese (Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos). Universidade de São Paulo – USP. São Paulo 2002.

LIMA, M. O.; SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; MEDEIROS, A.C.; FAIAL, K. C. F.; ALVES, C.N. **Assessment of surface water in two Amazonian rivers impacted by industrial wastewater, Barcarena City, Pará State (Brazil)**. Journal of the Brazilian Chemical Society **22**: 1493-1504. 2011.

LIMA, E. A. R. D.; SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N. **Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas**. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais **1**: 105-114. 2006.

LONG, E.; MACDONALD, D.; SMITH, S.; CALDER, F. **Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments**. Environmental Management **19** (1): 81-97. 1995.

MACIAS-ZAMORA, J. V. **Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California**. Environmental Pollution **92**(1): 45-53. 1996.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. **Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems**. Archives Environmental Contamination and Toxicology. **39**, 20–31. 2000.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados**. São Paulo: Produquímica. 153p. 1994.

MASSONE, C. G. **Estudo de fontes de hidrocarbonetos na área costeira do rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de Cabiúnas e Emissário de Ipanema – RJ - Brasil**. 126p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências) Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro. 2004.

MENICONI, M. D. F. G.; GABARDO, I. T.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, M. S.; SILVA, G. C.; MASSONE, C. G. **Brazilian Oil Spills Chemical Characterization--Case Studies**. Environmental Forensics **3**(3-4): 303-321. 2002.

MOORE, J.W & RAMAMOORTHY, S. **Heavy metal in natural waters**. New York: Springer-Verlag. 268p. 1984.

MORALES, G. P. **Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito do Aurá, Belém-Pa**. 240p. Tese (Doutorado - Geologia e Geoquímica). Universidade Federal do Pará. Belém. 2002.

MOITA NETO, J. M. & MOITA, G. C. **Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados.** Química Nova 21. p467-469. 1998.

NASCIMENTO, S. F. & FENZL, N. **Geoquímica de metais pesados em sedimentos do rio Guamá e os principais canais de drenagem de belém, Pará, Brasil.** Acta Amazonica 27 (4): 257-268. 1997.

NASCIMENTO, F. S.; KURZWEIL, W. W.; FENZL, N. **Cadmium in the Amazonian Guajará Estuary: distribution and remobilization.** Environmental Pollution. p29-42. 2006.

NICHOLS, F. H; CLOERN, J. E.; LOUNA, S. N. & PETERSON, D. H. **The modification of an estuary.** Science. V. 231. p567-573. 1986.

NRC. **Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects.** National Research Council (NRC).National Academy Press. Washington, D. C. 601p. 1985.

NRC. **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects.** National Research Council (NRC).National Academy Press. Washington, D. C. 253p. 2003.

ODUM, E. P. & BARRET, G. W. **Fundamentos de ecologia.** (Trad. Pégasus Sistemas de Soluções). Ed. Cengage Learning. 612p. 2008.

OTTAWAY, J. H. **Bioquímica da poluição.** Trad. Luiz Pitombo & Sergio Massaro. São Paulo. EPU. Ed. da universidade de São Paulo. 74p. 2005.

PARÁ, GOVERNO DO ESTADO. **Estatística municipal: Barcarena.** 48p. 2011.

PAZ, A. C.; FRÉDOU, F. L. & FRÉDOU, T. **Caracterização da atividade pesqueira em Vila do Conde (Barcarena, Pará), no estuário amazônico.** Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas. Vol. 6. p307-318. 2011.

POTTER, T. L. & SIMMONS, K. E. **Composition of petroleum mixtures.**Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. V. 2. 102p. 1998.

POZEBON, D.; LIMA, E. C.; MAIA, S. M. & FACHEL, J. M. G. **Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling.** Fuel. 84 (1). p53-61. 2004.

PRATBEL. Barra do Pará - Belém - Vila do Conde e Adjacências Serviço de Praticagem S/C LTDA. **Porto de Vila do Conde.** 2008. Disponível em: <http://www.pratbel.com.br/portos/porto_vila_conde.php> Acesso: 14 janeiro de 2012.

RAMOS, J. F. F. **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. 2004.

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. N° 44. p 48-62. 2002.

REGATO, S. B. **Caracterização geoquímica de óleos selecionados da bacia de Sergipe – Alagoas**. 132p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação de Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

RIBAS, R. J. & VIEIRA, P. R. C. **Análise multivariada com o uso do SPSS**. Ed. Ciência Moderna. Rio de Janeiro. 272p. 2011.

RODRIGUES, J. E. C. **Risco tecnológico: uma análise do porto de Vila do Conde como área potencial de ameaça ao vazamento de óleo para comunidades em situação de vulnerabilidade**. 97p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Filosofia e Ciências Humanas. Universidade Federal do Pará. Belém. 2008.

RODRIGUES, J. E. C. & SZLAFSZTEIN, C. F. **Análise de vulnerabilidade do núcleo urbano da vila do conde frente a vazamento de óleo**. OLAM: Ciência & Tecnologia. N° 2. V. 10. 2010.

SALOMONS, W & FÖRSTNER, U. **Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact**. Environmental Technology Letters 1: p506-517. 1980.

SANTOS, V. F. **Ambientes costeiros amazônicos: avaliação de modificações por sensoriamento remoto**. Tese (Doutorado em Geologia e Geofísica Marinha). Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro. 2006.

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

SIQUEIRA, G. W., PEREIRA, S. F. P., APRILE, F. M. **Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas**. Acta Amazonica 36: 321-326. 2006

SOLOMONS, T. W. G. & FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Trad. When Oh Lin. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 7° Edição. 679p. 2001.

SOUZA, E. S. **Métodos de escoamento superficial no solo: Quantificação e biodisponibilidade de metais no efluente, percolado, solo e planta**. 219p. Dissertação (mestrado da Faculdade de Engenharia Civil) Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. 2003.

SOUZA FILHO, P. W. M. **Costa de manguezais de macromaré da Amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos**. Revista Brasileira de Geofísica. n° 4. V.23. p.427-435. 2005.

SOUZA FILHO, P. W. M.; PROST, M. T. R. C.; MIRANDA, F. P.; SALES, M. E. C.; ALMEIDA, E. F.; NASCIMENTO JUNIOR, W. R. **Environmental sensitivity index (ESI) mapping of oil spill in the Amazon coastal zone: the PIATAM Mar project**. Revista Brasileira de Geofísica. Volume 27. Suplemento 1. p7-22. 2009.

STEINHAEUER, M.; CRECELIUS, E. & STEINHAEUER, W. **Temporal and spatial changes in the concentrations of hydrocarbons and trace metals in the vicinity of an offshore oil - production platform.** Marine Environmental Research n° 37. p129-163. 1994.

TAIOLI, F. **Recursos Energéticos.** In: Decifrando a terra. Ed. Oficina de Textos. p472-492. 2003.

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. **Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons.** Journal of the Brazilian Chemical Society 21: 2308-2318. 2010.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.G. & BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Analytical Chemistry. p844-851. 1979.

TOLOSA, I.; DE MORA, STEPHEN.; SHEIKHOESLAMI, M. R.; VILLENEUVE, J.-P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal caspian Sea sediments.** Marine Pollution Bulletin 48: 44-60. 2004.

TUNDISI, J. G. & TUNDISI, T. **Limnologia.** Ed. Oficina de Textos. 631p. 2008.

UNEP/IOC/IEAEA. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies.** United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency. 75p. 1992.

VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C. **Characterization of the benthic environment of a coastal area adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil).** Brazilian Journal of Oceanography 52: 123-134. 2004.

VAN GRIETHUYSEN, C.; LUITWIELER, M.; JOZIASSE, J.; KOELMANS, A. A. **Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions.** Environmental Pollution 137(2): 281-294. 2005.

VIANA, A. P.A **Ictiofauna no monitoramento da qualidade ambiental em um distrito industrial do estuário amazônico.** 153p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aquática e Pesca) Universidade Federal do Pará. Belém. 2011.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEIL, G. P. & BAVOR Jr., H.J. **Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments.** The Science of the Total Environment.n° 112. p203-219. 1992.

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. **Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil.** Marine Pollution Bulletin 62(8): 1877-1882. 2011.

WAKEHAM, S. G. **Algal and bacterial hydrocarbons in particulate matter and interfacial sediment of the Cariaco Trench.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 55. p 1325-1336. 1980.

WANG, Z.; FINGAS, M. & PAGE, D. S. **Oil spill identification.** *Journal of Chromatography A*, n° 843. p369–411. 1999.

WASSERMAN, J. C. & WASSERMAN, M. A. **Comportamento de metais em sedimentos.** In: *Poluição Marinha*. Org. José A. Baptista Neto, Monica Wallner-Kersanach, Soraya Maia pachineelam. Ed. Interciência. p197-236. 2008.

WONG, C. S. C.; WU, S. C.; DUZGOREN-AYDIN, N. S.; AYDIN, A. WONG, M. H. **Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China.** *Environmental Pollution* 145(2): 434-442. 2007.

WU, Y.; ZHANG, J.; TIE-ZHU, M.; BIN, L. **Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea.** *Marine Chemistry* 76(1-2): 1-15. 2001.

YOUNGBLOOD, W. W. & BLUMER, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 39. p 1303-1314. 1975.

ANEXOS

Anexo 7 – Estatística descritiva dos valores de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos)

Alcanos	Média	Mediana	Desvio padrão	Variância da amostra	Mínimo	Máximo
nC10	19,32	16,86	14,57	212,23	2,27	41,16
nC11	22,00	17,58	17,89	320,02	8,57	57,38
nC12	22,00	17,58	17,89	320,02	8,57	57,38
nC13	20,53	17,52	17,28	298,75	2,92	44,23
nC14	93,68	45,06	110,27	12159,19	27,63	311,55
nC15	146,18	92,35	106,54	11351,70	65,20	313,68
nC16	134,10	109,92	88,68	7863,51	44,70	246,76
nC17	119,58	90,15	75,74	5736,05	53,88	234,75
pristano	69,25	61,03	29,32	859,62	42,58	108,68
nC18	134,52	137,20	16,22	263,08	107,17	151,39
fitano	71,19	64,41	17,21	296,29	54,72	92,79
nC19	50,21	56,91	26,04	678,24	3,87	79,01
nC20	160,98	140,69	56,62	3205,27	110,32	244,10
nC21	123,37	70,41	120,21	14451,62	52,69	364,05
nC22	160,45	121,65	101,53	10308,71	93,33	360,11
nC23	157,11	103,86	117,61	13831,78	91,28	392,49
nC24	192,42	148,59	112,67	12695,34	110,20	414,98
nC25	176,69	106,51	162,59	26435,31	72,63	499,35
nC26	99,42	79,78	65,34	4269,56	47,37	226,32
nC27	205,07	90,44	236,47	55919,73	32,52	613,64
nC28	301,46	236,12	295,67	87422,26	10,03	744,15
nC29	411,40	267,80	325,45	105916,41	63,96	906,62
nC30	477,08	370,52	384,96	148194,93	104,36	1222,72
nC31	382,45	283,40	300,93	90557,18	74,16	936,79
nC32	259,71	277,24	192,56	37078,94	43,62	582,01
nC33	245,44	236,02	176,83	31269,14	27,43	502,42
nC34	116,60	101,33	84,12	7076,94	30,91	236,81
nC35	34,87	23,05	39,91	1592,42	4,98	111,71

Anexo 8 – Estatística descritiva dos valores de metais pesados

Metais	Media	Mediana	Desvio Padrão	Variância da amostra	Mínimo	Máximo
Cd	1.678	1.648	0.106	0.011	1.587	1.875
Co	3075.000	3.060	1.663	2.767	1.230	5.450
Cr	109.370	73.415	122.123	14913.960	10.530	324.000
Cu	8.133	5.900	6.317	39.899	3.650	20.240
Ni	11.238	5.192	12.476	155.645	1.302	30.120
Pb	122.622	82.630	129.016	16645.160	11.780	336.000
Zn	17.739	12.833	16.590	275.242	3.989	46.730

Anexo 9 – Autovalores das componentes extraídas

Componentes	Autovalores	% da Variância Explicada
CP1	7.15739	89.467
CP2	0.524557	6.557
CP3	0.23289	2.9111
CP4	0.070623	0.88278
CP5	0.014545	0.18181

Anexo 10 – Valores de loading das variáveis em relação às componentes principais.

Variáveis	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
n-Alcanos	0.3329	-0.4722	0.6021	0.1763	0.4831	0.09386	0.1745	0
Cd	0.2948	0.7759	0.5148	0.06742	-0.1579	0.02305	0.118	-0.04736
Co	0.3597	-0.2155	0.1987	-0.7415	-0.3294	-0.06763	-0.2576	0.2353
Cr	0.3688	0.03373	-0.3279	-0.09503	0.1016	-0.5622	0.6364	0.1219
Cu	0.3621	0.2671	-0.288	0.05779	0.5638	-0.0615	-0.5607	0.2744
Ni	0.3628	-0.2175	-0.06065	0.6263	-0.5453	-0.05986	-0.1622	0.3129
Pb	0.3722	-0.09037	-0.1273	0.02757	-0.08438	-0.1526	-0.2275	-0.8684
Zn	0.3682	0.02557	-0.3503	-0.09558	-0.02213	0.7996	0.3031	-0.01427

Anexo 11 – Valores de scores das variáveis em relação as componentes principais.

PONTOS	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Ponto_1	-2.285	0.57666	-0.18434	0.18463	-0.17785	0
Ponto_2	-1.1567	0.30007	0.79559	-0.27553	0.014917	1.11E-16
Ponto_3	1.6131	-1.1873	0.27746	0.20101	-0.05569	1.11E-16
Ponto_4	-0.43979	-0.47405	-0.61972	-0.3815	-0.00444	1.25E-16
Ponto_5	4.5881	0.75154	-0.12234	0.034847	0.031298	0
Ponto_6	-2.3198	0.033043	-0.14665	0.23654	0.19176	2.22E-16

Anexo 12 – Comparação da concentração de n-alcanos, MCNR, IPC, Pristano/Fitano, nC17/Pristano e nC18/Fitano, em sedimentos deste estudo com diversos ambientes no Brasil e no Mundo.

Local do Estudo	n-alcanos (µg/g)	MCNR (µg/g)	IPC	Pristano / Fitano	nC17/ Pristano	nC18/ Fitano
Exterior						
¹ Delta do Rio Rhone e Mar Mediterrâneo	3,74 - 140	49,9 - 1280	0,5 - 1,7	-	-	-
² Baja Califórnia, México	0,77 - 70,64	nd - 220,50	0,88 - 1,55	-	-	-
³ Estuário do Rio Changjiang, Mar da China	0,16 - 1,8	1,8 - 8,9	1,3 - 4,75	-	-	-

⁴ Mar Amarelo (Oceano pacífico)	0,7 - 15,8	-	1,3 - 2,9	0,5	0,2 - 1,6	0,1 - 2,7
⁵ Mar Negro	0,11 - 3,4	1 - 232	-	0,1 - 45	0,4 - 67,5	0,3 - 82
⁶ Baía Montenegro, Jamaica	-	1,15 - 143,8	2,6 - 14	-	-	-
⁷ Mar Cáspio	< 0,1 - 17	< 0,5 - 1500	1,1 - 9,1	-	-	-
⁸ Estuário do Rio das Pérolas, Mar da China	-	3,43 - 7,06	1,25 - 2,95	0,43 - 1,48	0,66 - 1,32	0,68 - 1,11
⁹ Costa oeste da ilha de Vancouver, Canadá	0,13 - 8,3	0,04 - 71,3	1,6 - 13	-	-	-
Brasil						
¹⁰ Baía de Guanabará	1,2 - 56,7	15,5 - 2127	1,2 - 5	-	-	-
¹⁰ Canal de São Sebastião	0,22 - 1,77	nd - 8,60	1,52 - 10,65	-	-	-
¹⁰ Mangue Juqueriquere	0,74 - 46,98	nd - 28,83	3,92 - 10,70	-	-	-
¹¹ Baía de Todos os Santos	0,86 - 39,94	nd - 189,01	0,19 - 11,45	nd - 1,15	-	-
¹² Baía de Todos os Santos	0,13 - 39	-	4,31 - 10,90	nd - 1,23	1 - 1,19	1,21 - 1,33
¹³ Baía de Sepetiba e Ilha Grande	0,20 - 8,56	-	-	-	-	-
¹⁴ Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro	0,26 - 2,65	nd - 17,41	0,66 - 4,47	-	-	-
¹⁵ Estuário de Laguna	0,9 - 45,6	nd - 216,1	1,1 - 4,1	0,7 - 3	0,2 - 18,6	1,2 - 3,1
¹⁶ Bacia Potiguar, Rio Grande do Norte	0,38 - 0,56	0,06 - 1,90	-	-	-	-
¹⁷ Estuário do Rio Pará, Amazônia	1,52 - 7,32	nd - 10,2	0,68 - 1,31	0,71 - 1,17	1,26 - 2,38	1,55 - 2,37

(1) Bouloubassi & Saloit (1994); (2) Macias-Zamora (1996); (3) Bouloubassi, Fillaux & Saloit (2001); (4) Wu et al., (2001); (5) Readman et al., (2002); (6) Jaffé, et al., (2003); (7) Tolosa et al., (2004); (8) Gao et al., (2007); (9) Harris et al., (2011); (10) Meniconi, et al., (2002); (11) Venturini et al., (2004); (12) Celino et al., (2008); (13) Figueiredo et al., (2008); (14) Carreira, et al., (2009); (15) Taroza, et al., (2010); (16) Wagener et al., (2011); (17) Presente estudo.

Anexo 13 – Comparação da concentração de metais pesados, em sedimentos deste estudo com diversos ambientes no Brasil e no Mundo. Valores expressos em mg.kg⁻¹.

Local do Estudo	Cádmio	Cobalto	Cromo	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco
Exterior							
¹ Lago de várzea do Rio Waal, Holanda	0 - 10,4	-	-	39 - 118	28 - 112	67 - 297	255 - 915
² Lagoa de San Jose, Porto Rico	0,2 - 4,7	-	-	29 - 211	-	16 - 548	48 - 1530
² Lagoa de Joyuda, Porto Rico	0,03 - 0,17	-	-	12 - 38,9	-	3,3 - 10,4	52 - 71
³ Estuário do Rio das Pérolas, Mar da China	-	7,4 - 24,0	33,8 - 135	6,2 - 100	10,6 - 54,1	16,0 - 96,3	55,1 - 268
⁴ Guiyu, China	nd - 10,3	9, 51 - 24,1	-	125 - 4540	26,0 - 543	79,5 - 590	121 - 628
Brasil							
⁶ Rio Guamá, Amazônia ¹	-	48	43.6	9.7	38.35	41.64	84.82
⁷ Plataforma Continental Amazônica	-	14,29 - 48,76	-	-	21,69 - 47,44	-	52,83 - 159,46
⁸ Foz do Rio Amazonas	-	20 - 65	25 - 79	11 - 75	30 - 79	-	40 - 167
⁹ Baía de Guajará, Amazônia	455 - 3679	-	-	-	-	-	-
¹⁰ Baía de Todos os Santos	<0,1 - 0,56	-	5,60 - 24,60	16,09 - 27,33	8 - 19,66	<0,1 - 19,66	27,99 - 40,47
¹¹ Porto de Mucuripi	<0,06 - 1,41	-	5,16 - 50,13	0,49 - 16,76	<2,0 - 21,49	<2,0 - 6,69	25,03 - 583,51
¹¹ Porto de Pecem	<0,06 - 1,28	-	17,68 - 56,24	5,49 - 18,77	11,48 - 24,71	<2,0 - 3,55	215,03 - 639,95
¹¹ Porto de Santos	<0,06 - 1,28	-	26,31 - 42,74	9,01 - 27,28	10,88 - 22,28	7,57 - 16,70	509,08 - 1077,33
¹² Estuário do Rio Pará, Amazônia	1,59 - 1,88	1,23 - 5,45	10,53 - 324,00	3,65 - 20,24	1,30 - 30,12	11,78 - 336,00	3,99 - 46,73

(1) Van Griethuysen et al., (2005); (2) Acevedo-Figueroa et al., (2006); (3) Ip et al., (2007); (4) Wong et al., (2007); (5) ; (6) Nascimento & Fenzl (1997); (7) Siqueira et al., (2006); (8) Lima et al., (2006); (9) Nascimento et al., (2006); (10) Celino et al., (2008); (11) Buruaem et al., (2012); (12) Presente estudo.

