



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

TESE DE DOUTORADO Nº 160

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS
EM SEDIMENTOS POR ATIVIDADES DE ESTALEIROS NA
BAÍA DO GUAJARÁ E NO CANAL DO RIO MAGUARI**

Tese apresentada por:

ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Mônica Wallner-Kersanach (FURG)

BELÉM - PARÁ
2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

G963a Guimarães, Robledo Hideki Ebata.
Avaliação da contaminação por metais pesados em sedimentos
por atividades de estaleiros na Baía do Guajará e no canal do Rio
Maguari / Robledo Hideki Ebata Guimarães. — 2021.
117 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Coorientação: Prof^ª. Dra. Mônica Wallner-kersanach
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2021.

1. Metais pesados. 2. estaleiros . 3. embarcações
abandonadas. 4. estuário . 5. tintas anti-incrustantes . I. Título.

CDD 551.908115



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências**

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS
EM SEDIMENTOS POR ATIVIDADES DE ESTALEIROS NA
BAÍA DO GUAJARÁ E NO CANAL DO RIO MAGUARI**

TESE APRESENTADA POR:

ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES

**Como requisito parcial à obtenção de Grau de doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA e Linha de pesquisa em MINERALOGIA E GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação: 17 / 12 / 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Eunice, da Costa Machado
(Membro-FURG)

Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade
(Membro-FURG)

Prof. Dr. Marcelo Cancela-Lisboa Cohen
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter
(Membro-UFPA)

A minha mãe Jenny Megumi Ebata Guimarães (*in memoriam*).
Te amo! Você mora em meu coração e sempre está em minha mente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jenny Megumi Ebata Guimarães (*in memoriam*), José Hôrlei Gomes Guimarães, e ao meu irmão Felipe Satio Ebata Guimarães, pois se eu cheguei aqui foi por causa de seus esforços e sacrifícios. Por isso, muito obrigado mamãe, papai e irmão!

Agradeço ao meu tio Grigorio Hertton Alves Guimarães que me ajudou em diversas fases de minha vida, incluindo no início de meu doutorado.

Agradeço ao meu tio Eustorgio Guimarães (*in memoriam*) que sempre me ajudou com meu irmão desde o ano de 2016.

Agradeço ao meu amigo Thiago Di Lyoon Pedrosa Villalba, pela sua leal amizade. E que esteve sempre ao meu lado sempre que precisei.

Agradeço também ao Wilton Medeiros pelo seu auxílio e carinho para comigo e para com meu irmão.

Sou muito grato a Denise Bezerra pelo seu apoio psicológico durante meu doutorado.

Sou muito agradecido pelos meus orientadores José Augusto Martins Correa e Mônica Wallner-Kersanach, que me deram essa oportunidade, me ensinando muito nesse processo, e que foram indispensáveis na conclusão deste presente trabalho.

Aos membros da banca julgadora do exame de qualificação, Prof. Dr Marcelo Cohen, Prof. Dr. Maamar El-Robrini e Prof. Dr. Jean Michel Lafon pela atenção e sugestões.

Aos professores que integram a Banca Examinadora pela disponibilidade de seu tempo afim de colaborar neste presente trabalho.

Agradeço ao meu amigo, colega oceanógrafo, Paulo Victor Magno da Silva pela elaboração do mapa de localização deste meu trabalho e auxílio em meu primeiro campo.

A Erika do S. Ferreira Rodrigues por ter me ajudado nas análises granulométricas e tratamento dos dados.

Agradeço a Gessica Ferreira, futura oceanógrafa e que me ajudou bastante em meu campo. Agradeço também ao Ronan e Adriana que também me ajudaram em meu terceiro campo.

Muito obrigado também para todos os colaboradores e professores do PPGG-UFPA, por terem me oferecido suporte, conhecimento, estrutura física e equipamentos para execução de minha pesquisa.

Aos técnicos dos laboratórios de Oceanografia Química, Análises Químicas, Sedimentologia e de Difração de Raio-X da UFPA/IG/PPGG por me ajudarem nos tratamentos das amostras e obtenção dos dados da minha pesquisa.

Muito obrigado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado e taxa de bancada que financiaram parte deste presente trabalho.

"O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001."

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001".

"Os guerreiros mais poderosos são a paciência e o tempo".

Liev Tolstói

RESUMO

As tintas anti-incrustantes aplicadas em embarcações contêm altas concentrações de metais em sua composição, principalmente Cu e Zn, com concentrações superiores a 50% e 20%, respectivamente. Apesar de serem elementos essenciais para os seres vivos, em altas concentrações causam problemas no crescimento celular e na reprodução dos organismos. Na cidade de Belém, Estado do Pará, ocorre o lançamento de uma quantidade significativa de efluentes industriais e domésticos na Baía de Guajará, sendo uma delas relacionadas às atividades em estaleiros. Estudos anteriores mostraram indícios de contaminação por metais nos sedimentos da orla de Belém, entretanto, nenhum trabalho destacou a contaminação proveniente de estaleiros. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar a contaminação de sedimentos por atividades em estaleiros e abandono de embarcações na orla de Belém. Foram realizadas 3 amostragens, em 5 estaleiros de Belém, sendo duas realizadas no período menos chuvoso (setembro de 2017 e novembro de 2019) e uma no período chuvoso em maio de 2018. O sedimento foi coletado até 10 cm de profundidade, sendo também coletadas amostras de fragmentos de tinta e fragmentos de cascos de embarcações abandonadas. Foi medido o pH *in situ* da água intersticial do sedimento. Em laboratório, as amostras de sedimento foram colocadas em estufa a 60°C para secar, foram desagregadas e em seguida peneiradas (< 63µm). As amostras de fragmentos de tinta e dos cascos de embarcações abandonadas foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a 60°C, maceradas, misturadas a areia quartzosa maceradas e reservadas. Uma amostra da tinta comercial de maior utilização nos estaleiros foi comprada, e uma alíquota colocada em uma membrana de nitrato de celulose em uma capela, após, parte da amostra foi removida e macerada. Uma alíquota das amostras do sedimento de cada estaleiro foi utilizada para análise granulométrica, por meio de um analisador de partículas a laser. A composição mineralógica das amostras de sedimentos foi determinada por difração de raios X, método do pó. Para a determinação dos argilominerais foi por difração de raio x, seguindo a Lei de Stokes e de acordo com metodologia proposta por Moore & Reynolds Jr (2002). Para a determinação do carbono orgânico total foi usado um analisador de TOC - VCPH com detector de combustão. Para a determinação das concentrações de Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li, Fe e Al contidos no sedimento, na tinta comercial, nos fragmentos de tinta e nos fragmentos de casco de embarcações abandonadas, as amostras passaram por extração química com água régia e determinadas através de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Para tratamento estatístico dos dados foram aplicados à correlação de Spearman, para determinar a relação entre os parâmetros, e o teste Análise de

Componentes Principais, para determinar a relação dos metais com os estaleiros, estação controle e estação de fonte antropogênica difusa. Foi também aplicado o teste *Wilcoxon* para averiguar se ocorreram diferenças significativas nas concentrações dos metais dos sedimentos coletados em frente ao estaleiro, com os sedimentos coletados em contato com a embarcação abandonada. Para avaliar o nível de contaminação por metais foi aplicado o índice de geoacumulação proposto por Muller (1969). A granulometria do sedimento da orla de Belem apresentam maior proporção de areia e silte. Os sedimentos são compostos por muscovita, illita, caulinita, quartzo e plagioclásio. Já os argilominerais identificados foram: esmectita, caulinita, illita e quartzo. Os valores do pH da água intersticial das amostras de sedimento da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari ficaram em torno 5,2 – 6,7. Já o carbono orgânico total do sedimento ficou em torno de 0,6 % a 2,2 %. A tinta comercial analisada apresentou as seguintes concentrações mais representativas: Fe (21,2 %), Cu (18.497 mg kg⁻¹), Zn (16.589 mg kg⁻¹) e Al (1,59 %). As maiores concentrações encontradas na composição dos fragmentos de tinta e nos fragmentos dos cascos das embarcações abandonadas foram: Fe (69,2 %), Ba (29.583 mg kg⁻¹), Zn (9.350 mg kg⁻¹) Pb (1.406 mg kg⁻¹), Cu (697 mg kg⁻¹) e Cr (548,7 mg kg⁻¹). Esse resultado revelou que o abandono de embarcações é a maior fonte de contaminação nas áreas de estaleiro na cidade de Belém. De acordo com as Diretrizes de qualidade de sedimentos para metais em ecossistemas de água doce de Buchman (2008), apenas a concentração média do Cu, com 41,0 mg kg⁻¹, no sedimento atingiu valores acima do *Threshold Effects Level* para o anfípode, *Hyallolela azteca* (28,0 mg kg⁻¹) no estaleiro ABSS. Os demais estaleiros apresentaram médias de Cu que variaram entre 13,3 – 28,3 mg kg⁻¹. Os outros metais apresentaram concentrações médias sempre abaixo do valor de *Threshold Effects Level*, para o anfípode *H. azteca*. Espacialmente, os sedimentos que foram coletadas na frente do estaleiro ABSS para a maioria dos metais obtiveram concentrações mais altas em relação aos sedimentos que estavam em contato com o casco da embarcação abandonada, deste estaleiro. Contudo, os sedimentos que foram coletados na frente do estaleiro MS no geral obtiveram concentrações mais baixas em relação aos sedimentos que estavam em contato direto com a embarcação abandonada. Estes que apresentaram com concentrações de Cu (39,0 mg kg⁻¹) e Zn (120,0 mg kg⁻¹) que ultrapassaram o valor de *Threshold Effects Level* para o anfípode *H. azteca*. Contudo, o teste estatístico *Wilcoxon Rank* não atestou diferenças significativas nos sedimentos coletados em frente aos estaleiros com os sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas. Os principais elementos que compõem as tintas anti-incrustantes: Cu, Zn obtiveram correlação forte positiva ($r = 0,80; p < 0,05$). A análise de componentes principais

(PCA) confirmou a contaminação pelos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Li, Fe e Al tem relação mais forte com as atividades em estaleiros e abandono de embarcações do que com as fontes geogênicas ou antropogênicas difusas. O índice de geoacumulação (IGeo) classificou os sedimentos próximos aos estaleiros IS e ABSS, como moderadamente poluídos para o cobre com índices de 2,0 e 2,5, respectivamente. Os demais metais Zn, Ba, Fe e Al nos estaleiros estudados mostram uma contribuição antropogênica por atividades em estaleiros e abandono de embarcações, classificando um ou mais estaleiros como já estando numa situação próxima de um ambiente poluído, para um ou mais metais estudados, com índice de geoacumulação próximo de 2. Os resultados podem apoiar estudos adicionais de contaminação por metais através de atividades em estaleiros e abandono de embarcações, ainda, pode auxiliar na aplicação da gestão de resíduos em estaleiros e cemitérios de navios em todo o mundo.

Palavra-chave: tintas anti-incrustantes; metais traço; embarcações abandonadas; estuário superior amazônico.

ABSTRACT

Antifouling paints applied on ships contain high concentrations of metals in their composition, mainly copper and zinc, with concentrations above 50% and 20%, respectively. Despite being essential elements for living beings, in high concentrations it causes problems in cell growth and reproduction of organisms. In the city of Belém, State of Pará, a significant amount of industrial and domestic effluents is released into the Bay of Guajará, one of which is related to activities in shipyards. Previous studies have shown evidence of metal contamination in the sediments in the edge of Belém estuary, however, no work has highlighted contamination from shipyards. Therefore, the objective of this work is to evaluate sediment contamination by activities in shipyards and abandonment of vessels in the edge of Belém city. The three samples of sediments were collected in 5 shipyards in Belém, two of which were collected in the less rainy period (September 2017 and November 2019) and one in the rainy season in May 2018. The sediment was collected up to 10 cm deep, and samples of paint fragments and fragments of the hulls of abandoned vessels were collected. The *in situ* pH of the interstitial sediment water was measured. In the laboratory, the sediment samples were placed in an oven at 60°C to dry, disaggregated and then sieved (< 63µm). The samples of paint fragments and the hulls of abandoned boats were washed with deionized water and dried in an oven at 60°C, macerated, mixed with the sprayed white area and reserved. A sample of the commercial paint most commonly used in shipyards was placed on a cellulose nitrate membrane in a hood, after which part of the sample was removed and macerated. An aliquot of the sediment samples from each shipyard was used for particle size analysis, using a laser particle analyzer. The mineralogical composition of the sediment samples was determined by X-ray diffraction, powder method. The clay minerals were determined by X-ray diffraction, following Stokes' Law and according to the methodology proposed by Moore & Reynolds Jr (2002). For the determination of total organic carbon, a TOC - VCPH analyzer with a combustion detector was used. To determine the concentrations of Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li, Fe and Al contained in sediment, commercial paint, paint fragments and hull fragments of abandoned ships, the samples were subjected to chemical extraction with aqua regia and determined through Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). For statistical treatment of the data, Spearman's correlation was applied to determine the relationship between the parameters, and the Principal Component Analysis test to determine the relationship of metals with shipyards, control station and diffuse anthropogenic source station. The Wilcoxon test was also applied to verify if there were significant differences in the metal concentrations of the sediments collected

in front of the shipyard with the sediments collected that were in contact with the abandoned vessel. To assess the level of contamination by metals, the geoaccumulation index proposed by Muller (1969) was applied. The sediment granulometry of the Belem shore presents a higher proportion of sand and silt. The sediments are composed of muscovite, illite, kaolinite, quartz and plagioclase. The clay minerals identified were: smectite, kaolinite, illite and quartz. The pH values of the interstitial water of the sediment samples from Baía do Guajará and Furo do Maguari were around 5.2 – 6.7. The total organic carbon of the sediment was around 0.6% to 2.2%. The commercial paint analyzed presented the following concentrations: Fe (21.2%), Cu (18,497 mg kg⁻¹), Zn (16,589 mg kg⁻¹) and Al (1.59%). The highest concentrations found in the composition of paint fragments and in the fragments of the hulls of abandoned vessels were: Fe (69.2 %), Ba (29,583 mg kg⁻¹), Zn (9,350 mg kg⁻¹), Pb (1,406 mg kg⁻¹), Cu (697 mg kg⁻¹) and Cr (548.7 mg kg⁻¹). This result revealed that abandonment of vessels is the biggest source of contamination in shipyard areas in the city of Belém. According to the Sediment Quality Guidelines for Metals in Freshwater Ecosystems by Buchman (2008), only the average concentration of Cu, with 41.0 mg kg⁻¹, in the sediment reached values above the Threshold Effects Level for the amphipod, *Hyallolela azteca* (28.0 mg kg⁻¹) in the ABSS shipyard. The other shipyards had copper averages ranging between 13.3 – 28.3 mg kg⁻¹. The other metals had mean concentrations always below the Threshold Effects Level value. Spatially, the sediments that were collected in front of the ABSS shipyard for most metals had higher concentrations compared to the sediments that were in contact with the hull of the abandoned ship, of this shipyard. However, the sediments that were collected in front of the MS shipyard in general had lower concentrations compared to the sediments that were in direct contact with the abandoned vessel. Those that presented with concentrations of Cu (39.0 mg kg⁻¹), Zn (120.0 mg kg⁻¹) and Cr (32.0 mg kg⁻¹) that exceed the value of Threshold Effects Level for the amphipod. However, the Wilcoxon Rank statistical test did not attest significant differences in the sediment collected in front of the shipyards with the sediment that was in contact with the abandoned vessels. The main elements that make up the antifouling paints: Cu, Zn had a strong positive correlation ($r = 0.80$; $p < 0.05$). The Principal Component Analysis confirmed contamination by the metals Cu, Zn, Pb, Ni, Li, Fe and Al and has a stronger relationship with shipyard activities and ship abandonment than with diffuse geogenic or anthropogenic sources

The geoaccumulation index classified the sediments close to the IS and ABSS shipyards as moderately polluted for copper with indices of 2.0 and 2.5, respectively. The other metals Zn, Ba, Fe and Al in the studied shipyards show an anthropogenic contribution by activities in shipyards and abandonment of vessels, classifying one or more shipyards as being in a situation close to a polluted environment, for one or more studied metals, with geoaccumulation index close to 2. The results can support additional studies of metal contamination through activities in shipyards and abandonment of vessels, and it can assist in the application of waste management in shipyards and ship cemeteries around the world.

Keyword: antifouling paints; trace metals; abandoned vessels; Upper Amazon estuary.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Localização das áreas de amostragem de sedimento estuarino Guajarino-amazônico. Estaleiros: AS, IS, ABSS, MS, MRS, estação controle sem influência antropogênica direta na Ilha da Barra (CS) e estação de fontes antropogênicas difusas, Canal do Una (DASS).....	16
Figura 2-	Imagens de satélite do estaleiro ABSS, Foz do Furo do Rio Maguari e estaleiro MS, Furo do Rio Maguari.....	19
Figura 3-	Foto da embarcação E, estaleiro MS.....	23
Figura 4-	Foto da embarcação D e as amostras de fragmentos do casco D sendo lavadas com água deionizada.....	24
Figura 5-	Amostras de areia da Praia da Penha, município de Maracanã-Pa.....	28
Figura 6-	Foto dos fragmentos dos cascos de embarcações abandonadas A, B, C, D e E.....	37
Figura 7-	Análise granulométrica dos sedimentos das margens da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari.....	40
Figura 8-	Composição mineralógica dos sedimentos da estação controle (CS) localizado na Ilha da Barra, Baía do Guajará.....	42
Figura 9-	Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos das margens do estaleiro MRS, Furo do Rio Maguari.....	43
Figura 10-	Médias e desvios padrão do potencial hidrogeniônico das águas intersticiais e carbono orgânico total do sedimento da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari.....	45
Figura 11-	Concentrações médias e desvio padrão dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr e Ba encontrados nos sedimentos sob influência de atividades de estaleiros. Comparados com o limite de concentração para o <i>Threshold Effect Level</i> do antíпода, <i>Hyallela azteca</i>	47
Figura 12-	Concentrações médias e desvio padrão dos metais V, Li Fe e Al encontradas nos sedimentos sob influência de estaleiros.....	48

Figura 13-	Concentrações médias dos metais encontrados nos sedimentos que estavam em contato direto com o casco das embarcações abandonadas (ABSS1), comparados com as concentrações médias dos metais encontrados nos sedimentos coletados na frente do estaleiro ABSS.....	65
Figura 14-	Concentrações médias dos metais encontrados nos sedimentos que estavam em contato direto com o casco das embarcações abandonadas (MS1), comparados com as concentrações médias dos metais encontrados nos sedimentos coletados na frente do estaleiro MS.....	66
Figura 15-	Análise de componentes principais (PCA) dos metais, parâmetros ambientais, estaleiros, estações controle e estação de fonte antropogênica difusa.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Concentrações dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Fe e Al nos sedimentos de fundo de trabalhos anteriores realizados na Baía do Guajará, Rio Guamá e Rio Aurá.....	10
Tabela 2-	<i>Background</i> dos metais contidos nos sedimentos do Rio Guamá e Baía do Guajará.....	12
Tabela 3-	Marcadores metálicos de contaminação encontrados em fragmentos de tinta de embarcações abandonadas.....	13
Tabela 4-	Concentrações de metais encontrados em sedimentos sob influência de atividades de estaleiros.....	15
Tabela 5-	Descrição das atividades dos estaleiros da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari.....	21
Tabela 6-	Descrição das embarcações abandonadas e das amostras de fragmentos.....	25
Tabela 7-	Classificação da qualidade do sedimento baseado no Índice de Geoacumulação de Muller (1969).....	33
Tabela 8-	Resultados das análises químicas da tinta comercial, dos fragmentos de tinta e dos cascos de embarcações abandonadas.....	35
Tabela 9-	Identificação dos argilominerais da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari....	43
Tabela 10-	Dados comparativos dos metais presentes em sedimentos sob influência de atividades em estaleiros, do presente estudo com os estaleiros do Brasil e do Mundo.....	63
Tabela 11-	Matriz de Correlação Spearman entre metais e parâmetros ambientais.....	68
Tabela 12-	Índice de Geoacumulação (IGeo) do sedimento da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari sob influência das atividades dos estaleiros de Belém.....	74

LISTA DE SIGLAS

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Agência de Registros de Substâncias Tóxicas e

BaSO₄ – barita ou sulfato de bário

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – carbono orgânico total

CuO₂ - óxido cuproso

CuPT – piritonas de cobre

Cu (SCN) - tiocianato de cobre

DHN – Diretoria de Hidrografia e Navegação (Marinha do Brasil)

DRX – Difração de raio-X

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente)

IMO – International Maritime Organization (Organização Internacional Marítima)

Igeo – Índice de geoacumulação

HClO₄ – ácido perclórico

HNO₃ – ácido nítrico

HCl – ácido clorídrico

HF – ácido fluorídrico

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceânica e Atmosférica)

PCA - Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)

PEL - *Probable Effects Level* (Limiar de prováveis efeitos deletérios a biota)

pH – potencial hidrogeniônico

TBT – tributil estanho

TEL - *Threshold Effects Level* (Limiar efeitos adversos raros)

SECIRM – Secretaria da Comissão Interministerial para Recursos do Mar

ZnPT - piritionas de zinco

ZnO - óxido de zinco

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPIGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiv
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE SIGLAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO GERAL.....	8
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	8
3 REVISÃO DE LITERATURA	9
3.1 TRABALHOS ANTERIORES DA REGIÃO.....	9
3.2 <i>BACKGROUNDS</i> GEOQUÍMICOS DA ÁREA DE ESTUDO.....	11
3.3 ESTUDOS ANTERIORES SOBRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PELICULAS DE TINTAS E DOS FRAGMENTOS DO CASCO DE EMBARCAÇÕES METÁLICAS ABANDONADAS	13
3.4 TRABALHOS ANTERIORES NACIONAIS E INTERNACIONAIS.....	14
4 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO	16
4.1 CARACTERIZAÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO	18

5 MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1 TRABALHOS DE CAMPO	23
5.1.1 Amostras de fragmentos de tintas anti-incrustantes e de fragmentos de cascos de embarcações	23
5.1.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH) da água intersticial.....	26
5.1.3 Amostragem de sedimento.....	26
5.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS.....	27
5.2.1 Tratamento das amostras.....	27
5.2.2 Análise granulométrica.....	29
5.2.3 Determinação da composição mineralógica.....	29
5.2.4 Identificação dos argilominerais.....	29
5.2.5 Carbono orgânico total.....	30
5.2.6 Análise da concentração de metais.....	31
5.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	32
5.3.1 Índice de Geoacumulação.....	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TINTA COMERCIAL, DOS FRAGMENTOS DE TINTA E DOS CASCOS DE EMBARCAÇÕES ABANDONADAS.....	34
6.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS.....	40

6.3 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICAS E DOS ARGILOMINERAIS.....	42
6.4 pH E CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	45
6.5 METAIS NOS SEDIMENTOS DOS ESTALEIROS.....	47
6.5.1 Cobre (Cu)	47
6.5.2 Zinco (Zn)	50
6.5.3 Chumbo (Pb)	52
6.5.4 Níquel (Ni)	54
6.5.5 Cromo (Cr)	55
6.5.6 Bário (Ba)	56
6.5.7 Vanádio (V)	58
6.5.8 Lítio (Li)	59
6.5.9 Ferro (Fe)	60
6.5.10 Alumínio (Al)	61
6.6 COMPARAÇÃO DOS METAIS EM SEDIMENTOS DOS ESTALEIROS DO BRASIL E DO MUNDO.....	62
6.7 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NOS SEDIMENTOS EM CONTATO COM AS EMBARCAÇÕES ABANDONADAS (ABSS1 e MS1).....	65
6.8 CORRELAÇÃO ENTRE OS METAIS E PARÂMETROS ABIÓTICOS NO SEDIMENTO.....	68
6.9 RELAÇÃO ENTRE OS METAIS E OS ESTALEIROS (ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS).....	71
6.10 ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO).....	74
7 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A	89

1 INTRODUÇÃO

Os metais traço têm sido encontrados em altas concentrações em águas e sedimentos costeiros e estuarinos, devido a contribuições antrópicas, principalmente aquelas relacionadas com a navegação, e vazamentos de óleo diesel e outros derivados do petróleo (Garcia *et al.* 2010). De acordo com o Lee *et al.* (2008) a contaminação por metais nos sedimentos costeiros e estuarinos é vista como um problema mundial.

Segundo Burton *et al.* (2005) o desenvolvimento dos centros industriais e urbanos em torno de vias navegáveis costeiras muitas vezes causa mudanças na qualidade da água como resultado de efeitos antropogênicos entradas de metais potencialmente tóxicos (Förstner & Wittman 1983, Salomons & Förstner 1984, Furness & Rainbow 1990). No estuário metais traços são rapidamente removidos da coluna de água como resultado da sorção para suspensão partícula, seguido por sedimentação subsequente (Comber & Gunn 1996, Honeyman & Santschi 1988, Mwanuzi & Smedt 1999). Esses sedimentos têm sido estudados para avaliar a qualidade da água devido à alta estabilidade e baixa variabilidade, quando comparado à coluna d'água (Amaia *et al.* 2004). Os sedimentos são considerados depósitos e fontes secundárias de poluentes, sendo que, as concentrações de metais em sedimentos são em ordens de magnitude maiores que aquelas encontradas na água. Este compartimento é preferível para o estudo ambiental por permitir uma avaliação consistente de contaminação temporal e espacial (Salomons & Förstner 1984).

Os metais nos sedimentos passam por processos de adsorção, dessorção, oxirredução e precipitação, sendo incorporados eficientemente dentro do ecossistema, como resultado de atividades humanas (Valdes *et al.* 2005). De acordo Schiff *et al.* (2007) áreas costeiras com intensa navegação estão expostas a contaminação por metais pesados através da exaustão de motores, anodos de sacrifício e liberação de óleo na água. Esses autores sugerem ainda que as tintas anti-incrustantes são na verdade a maior fonte de metais pesados, em particular de cobre e zinco.

O *biofouling* é onipresente no ambiente costeiro e marinho, além de um problema para as indústrias de navegação (Dafforn *et al.* 2011). O crescimento de organismos no casco de embarcações aumenta o atrito friccional, reduzindo a velocidade e produzindo um aumento considerável no consumo de combustível (Abbot *et al.* 2000). Por isso, tintas anti-incrustantes são aplicadas em cascos de embarcações e em estruturas submersíveis para prevenir a colonização desses organismos, incluindo macroalgas, microalgas e invertebrados (Singh & Turner 2009). Estas tintas possuem uma combinação de biocidas, resinas e solventes para

desenvolver o seu efeito repelente (Okamura & Mieno 2006). Metais traço como Cu e Zn estão presentes em altas concentrações em tintas anti-incrustantes de nova geração (Singh & Turner 2009).

A colonização dos organismos incrustantes pode ainda provocar a ocorrência de ruídos e vibrações prejudiciais à estrutura, aos propulsores e aos equipamentos da embarcação; força os motores; causa biocorrosão e danos à pintura, expondo a chapa metálica ou de madeira ao meio líquido. Nos cascos de madeira as cracas (crustáceos sésseis da Superordem *Thoracica*, Subclasse *Cirripedia*) rompem a película de tinta, o que propicia um ataque de fungos, levando ao seu apodrecimento; obstrução; transferência de espécies invasoras e impacto estético a embarcação.

Essas tintas são amplamente aplicadas em embarcações de grande, médio e pequeno porte, que são utilizadas tanto para fins comerciais como para lazer. Contudo, as tintas têm um prazo de validade (em média 12 meses), e os cascos das embarcações precisam periodicamente ser repintados. Assim, as manutenções dessas embarcações, que são realizadas em estaleiros, fazem uso de substâncias e materiais que se não contidos adequadamente no pátio de operações, contribuem para a contaminação ambiental. Segundo Nesar *et al.* (2012) as atividades de estaleiros podem alterar o *habitat*, induzindo processos erosivos e alterações na linha de costa. Além disso, a manutenção de embarcações libera diversos poluentes, que podem se acumular nos sedimentos costeiros, em particular os metais traço (Cu e Zn). Em estaleiros são produzidos diversos tipos de substâncias e materiais, oriundos dos serviços de manutenção, como poeira proveniente de lixas, produtos químicos utilizados na manutenção de embarcações, óleos, lubrificantes, solventes, rejeito de lavagens das embarcações e fragmentos de partículas de tintas anti-incrustantes, os quais, em sua maioria, tem como destino o ambiente aquático (Costa *et al.* 2016). Embarcações a motor podem lixiviar até 2 kg de Cu, provenientes de tais tintas, em excesso ao ano (Boxall *et al.* 2000). Além do Cu, outros metais podem ocorrer, como por exemplo, o Zn, que além de fazer parte da composição das tintas é usado em ânodos de sacrifício nas embarcações (Warnken *et al.* 2004, Boxall *et al.* 2000).

Com o banimento, em 2008, do uso do tributílo estanho (TBT) na maioria dos países, e uso limitado deste composto na Europa para embarcações com comprimento superior a 25 metros (IMO 2001), os fabricantes de tintas anti-incrustantes, conseqüentemente, introduziram biocidas a base de óxidos de Cu e de Zn (Watermann *et al.* 2005). Estes biocidas são chamados biocidas de reforço e atualmente há nove aprovados para uso em embarcações de lazer (Boxall *et al.* 2000).

Entretanto, algumas diatomáceas e algas são resistentes ao Cu e Zn inorgânicos, de forma que as tintas são enriquecidas com co-biocidas secundários: cobre (CuPT) e zinco (ZnPT) piritionas, Irgarol 1051, Clorotalonil, TCMS piridina, Sea-Nine 211, Ziram, Zineb, Diclofluanida e Diuron (Turner 2010). No Brasil, não há legislação referente ao uso de tintas anti-incrustantes e estudos indicativos do impacto destas tintas à base de Cu e Zn são limitados (Paradas & Amado 2007). O CuPT e o ZnPT são complexos metálicos que se originam na elaboração das tintas, e uma vez liberados para o ambiente, podem interagir com íons metálicos livres na água do mar pela troca de seus íons metálicos (Thomas *et al.* 2000). O Cu e o Zn das CuPTs e ZnPTs podem formar novos complexos com outros ligantes em meio aquático, uma vez que sofrem fotólise e são rapidamente degradados em compostos menos tóxicos (Maraldo & Dahllöf 2004). O ZnPT é liberado junto com o Cu livre, devido o Cu ser um dos componentes das tintas anti-incrustantes e pode se transquelar em CuPT (Turley *et al.* 2000). Ambos são capazes de se acumular no sedimento resultando em altas concentrações de Cu (Turley *et al.* 2000). De acordo com o Singh & Turner (2009) e Turner (2010) outro composto em tintas anti-incrustantes seria o óxido cuproso (CuO_2), uma escolha usual de pigmentos embora o tiocianato de cobre, Cu (SCN), e óxido de zinco (ZnO) sejam comumente empregados. A taxa de lixiviação é controlada pela dissolução cinética dos constituintes ativos e os mecanismos pelos quais estes são expostos ao meio aquático.

O Cu e outros metais presentes na composição das tintas anti-incrustantes sobre os cascos de embarcações, também são liberados na coluna d'água gradativamente na forma dissolvida (Readman 2006). O impacto do Cu na água em estuários é provavelmente maior, devido às atividades portuárias, de embarcações de pesca e de recreação e dos diversos aportes naturais e antrópicos (Depledge *et al.* 1994). Esse elemento pode apresentar efeitos tóxicos quando em concentrações elevadas (Salomons & Mader 1995). Sua toxicidade para organismos é variável, sendo que em uma concentração de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu pode acarretar um efeito inibidor de 80% em algas diatomáceas e um efeito letal em poliquetas (Pedroso 2003). A toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade do Cu em águas naturais são em função, principalmente, de sua especiação química e não de sua concentração total. Segundo Gerringa *et al.* (1998) o comportamento do Cu em estuários é controlado por processos biogeoquímicos como complexação, adsorção, dessorção, precipitação e redissolução que ocorrem tanto na coluna de água quanto no sedimento. O principal problema observado é que diferentes marcas de tintas utilizadas em estaleiros de Rio Grande (RS) no sul do Brasil, por exemplo, apresentam altas concentrações de Cu com concentrações variando de 40,62 % a 61,62 % e para o Zn variando de 15,06 % a 26,4 %, além de concentrações de Pb, Ni e Cr, em concentrações na

ordem de mg kg^{-1} e confirmando a presença de altos teores destes elementos nos sedimentos (Costa *et al.* 2016).

Em uma abordagem internacional, os autores Singh & Turner (2009) e Rees *et al.* (2014) também encontraram concentrações superiores a 30% para Cu e superiores a 10% para Zn relacionados as tintas anti-incrustantes na Inglaterra.

Além de já terem sido encontrados em alguns estaleiros concentrações de metais em níveis letais para a biota (Soroldoni *et al.* 2018b), os elementos Cu, Zn, Pb, Ni, Cr e V podem ser utilizados como marcadores para contaminação em sedimento por atividades em estaleiros (Costa *et al.* 2016; Pereira *et al.* 2017). Tais metais indicaram ser acumulado também em algumas espécies de algas bentônicas em áreas de estaleiros da Baía da Guanabara (RJ), Brasil (Paradas & Amado 2007).

O V, (Ni) e o Pb fazem parte da composição química de derivados do petróleo como o óleo naval e os óleos lubrificantes, os quais estão presentes nas atividades de estaleiros. O V não é comum em efluentes urbanos e industriais, portanto, pode ser considerado um ótimo marcador para contaminação por derivados de petróleo. Estudos com V e Ni, em ambientes aquáticos, são escassos na literatura e inexistentes em áreas próximas de estaleiros (Garcia *et al.* 2010).

Os metais podem ser liberados do sedimento para a água superficial, mas não permanecem totalmente em solução, parte deles é adsorvida aos particulados em suspensão. Os mesmos podem ser reciclados por processos biológicos, por mudanças ambientais ou ação de agentes químicos, entra na cadeia alimentar e retornar à coluna da água (Salomons & Förstner 1984). Os metais traço são geralmente elementos reativos e persistentes que entrando nas águas dos fluviais e/ou estuários podem reagir com o material particulado em suspensão, com a matéria orgânica dissolvida e com ânions sendo, posteriormente, removidos da coluna d'água (Niencheski & Windom 1994).

Estes contaminantes podem ser transferidos via cadeia alimentar para diversos níveis tróficos e ainda podem acumular-se no sedimento, podendo apresentar efeitos tóxicos, quando em concentrações elevadas (Soroldoni *et al.* 2018a) ou acima das concentrações permissíveis (Rainbow 1995).

A legislação nacional que aborda a dragagem (Resolução No. 344 CONAMA/2004) e a qualidade das águas superficiais (Resolução No. 357 CONAMA/2005) indica apenas a concentração total de metais permitida não sendo suficiente para avaliar os impactos ambientais. Por isso, estudos relacionados à especiação de metais tem se mostrado importantes, e, já são contemplados em algumas legislações internacionais (Vangrosveld & Cunnihgham 1998, Leeuwen *et al.* 2005).

A estimativa da fração lábil é mais real, fração esta que pode ser trocada e/ou incorporada nos tecidos dos organismos (Vangrosveld & Cunnihgham 1998, Leeuwen *et al.* 2005), logo a avaliação dos metais no sedimento oferece informações importantes sobre disponibilidade destes elementos no ambiente.

As variações das condições físico-químicas e da hidrodinâmica, particularmente em águas rasas estuarinas, determinam a deposição de partículas que podem associar-se à granulometria fina do sedimento e posteriormente acumular-se no sedimento de fundo (Murray *et al.* 1999, Zonta *et al.* 2004).

Estudos de metais pesados em sedimentos superficiais realizados na região da orla de Belém indicam a existência de concentrações significativas de metais nos sedimentos do estuário Guajarinó. Carvalho (2002) observou concentrações de 59 mg kg⁻¹ de Pb e 24 mg kg⁻¹ de Ni nos sedimentos de fundo em Icoaraci. Saraiva (2007) assim como Carvalho (op.cit.) estudaram os sedimentos estuarinos da região metropolitana de Belém e encontraram concentrações de 44 mg kg⁻¹ de Pb e 44 mg kg⁻¹ de Ni. Holanda (2010) observou concentrações de 44 mg kg⁻¹ de Pb, 43 mg kg⁻¹ de Ni e 108 mg kg⁻¹ de Cr em sedimentos de fundo na baía de Guajará.

Em um cenário internacional altas concentrações de Cu, Zn, Pb, Ni e Cr foram também relacionadas com as atividades em estaleiros no Sul de Mar Báltico, na Polônia (Szefer *et al.* 1995) e no Lago Mälare na Suécia (Lagerström *et al.* 2016) indicando o potencial de alteração do ambiente por tintas anti-incrustantes.

Não apenas as atividades nos estaleiros causam impactos ambientais, mas também o abandono de embarcações tem se tornado prática comum na orla da Região Metropolitana de Belém. Essas embarcações abandonadas se deterioram com o tempo, resultando na fragmentação de suas estruturas em partes menores, principalmente partes do casco que estão em estado avançado de oxidação, e que começam a fazer parte do sedimento local, se tornando potencialmente perigoso a saúde dos organismos aquáticos e para os banhistas. Outros problemas relacionados ao abandono de embarcações são: perigo a navegação, problemas estéticos e paisagísticos, ocupação do espaço público indevido, servem como armadilhas para

as espécies aquáticas e também são consideradas fontes de contaminação ambiental por metais pesados que são danosos ao ecossistema local.

De acordo com Turner *et al.* (2015), as embarcações abandonadas apresentam altas concentrações de metais em sua composição, tais como Ba (até 66.600 mg kg⁻¹), Pb (até 196.000 mg kg⁻¹), Cu (até 619.000 mg kg⁻¹), Zn (até 271.000 mg kg⁻¹) e Cr (até 31.700 mg kg⁻¹). Os autores relatam que com relação ao potencial de contaminação local por metais, o abandono de embarcações metálicas mais antigas é particularmente mais preocupante, porque a tinta de descamação pode conter substâncias que já foram restringidas ou banidas desde a sua aplicação original. E estudos com esta temática ainda não foram reportados nem em ambientes de água doce e nem na região.

Neste sentido, diante da gradativa liberação das tintas dos cascos de embarcações no meio aquático, além do impacto dos resíduos de tintas anti-incrustantes durante a manutenção das embarcações e abandonos das mesmas nos estaleiros, estudos com enfoque nos metais traço Cu e Zn nestas áreas são fundamentais. A avaliação dos metais V, Ni e Pb contribui também com informações importantes, pois podem indicar a fonte da contaminação adicional, já que são marcadores de contaminação por derivados do petróleo oriundos do diesel naval e lubrificantes de embarcações (Pereira *et al.* 2017), além do Cr, Ni e V fazerem parte da composição da liga de aço de cascos de embarcações.

Embora poucos estudos tenham sido realizados em áreas estuarinas (Pereira *et al.* 2017), não existem estudos em rios, para verificar se os elementos metálicos possuem o mesmo comportamento como marcadores da contaminação por atividades em estaleiros. Em estuários o pH é um importante parâmetro a ser considerado para a disponibilidade de metais no ambiente aquático (Wallner-Kersanach *et al.* 2009, Costa & Wallner-Kersanach 2013, Costa *et al.* 2016), mas o conhecimento deste comportamento em rios é inexistente.

As instalações de estaleiros normalmente ocorrem junto a áreas portuárias, que estão localizadas em estuários, os quais servem de local de abrigo, reprodução e desenvolvimento de organismos aquáticos, tratando-se de um ambiente vulnerável as atividades antrópicas.

A falta de fiscalização na utilização das tintas anti-incrustantes e no abandono de embarcações em estaleiros, intensifica o potencial dessa atividade em criar um passivo ambiental, como no caso de estaleiros de pequeno porte em Belém (PA), Brasil, que tem se tornado depósitos de embarcações, que são descartados por estaleiros de maior porte. A cidade de Belém apresenta vários estaleiros e trata-se uma importante região, visto, que os rios que são drenados para a costa deságuam na plataforma continental fazendo parte da drenagem continental da pluma estuarina da foz do Rio Amazonas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li, Fe e Al como marcadores da contaminação de ambientes aquáticos sob influência estaleiros, em Belém-PA, quando introduzidos por tintas anti-incrustantes, abandono de embarcações e uso de derivados do petróleo em áreas próximas de estaleiros.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Verificar o potencial dos agentes contaminantes, como as tintas anti-incrustantes mais comercializada da região e dos fragmentos do casco das embarcações abandonadas;
- Comparar as concentrações dos metais dos sedimentos dos estaleiros com as concentrações metálicas encontradas nos sedimentos estação controle e na estação de fonte antropogênica difusa (esgoto municipal);
 - Verificar se os níveis de contaminação dos estaleiros possuem algum efeito sobre os anfípodes, organismos comuns em sedimento e importantes dentro da cadeia trófica.
 - Comparar as concentrações de metais do sedimento coletados em frente aos estaleiros com as concentrações metálicas encontradas nos sedimentos que estavam em contato com os cascos das embarcações abandonadas;
 - Verificar se existe correlação e a sua intensidade entre os metais e os parâmetros ambientais (pH e carbono orgânico total) com os estaleiros, estação controle e estação de fonte antropogênica difusa;
 - Avaliar o nível de contaminação de metais nos sedimentos que estão sob influência das atividades de estaleiros e abandono de embarcações.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TRABALHOS ANTERIORES NA REGIÃO

Vários trabalhos foram realizados anteriormente na área de estudo focando na dispersão e origem de metais pesados nos sedimentos da Baía do Guajará e adjacências por fontes difusas: Pereira (2001), Carvalho (2002), Nascimento (2007), Holanda (2010), Santos *et al.* 2012 e Siqueira & Aprile (2013).

A maioria dos estudos mostrou sinais de contaminação dos sedimentos. Na Tabela 1 estão um compilado de dados de estudos anteriores na área de estudo do presente trabalho, e os Níveis I e II, classes de qualidade de sedimentos de água doce estipulados Resolução No. 454 do CONAMA/2012. O Nível I é limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o Nível II limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Nos trabalhos Carvalho (2002), Holanda (2010) e Siqueira & Aprile (2013) os metais que se destacaram foram Ni e Cr, estando acima dos valores da classe Nível I para sedimentos de água doce. Sendo que no trabalho de Holanda (2010) o Cr ultrapassou um Nível II (Tabela 1).

No trabalho de Carvalho (2002) outro metal que ultrapassou o Nível I foi o Pb.

As concentrações de Ni e Cr encontrados nos sedimentos da Baía do Guajará possivelmente estão relacionados as atividades portuárias e esgoto municipal (Holanda, 2010). Siqueira & Aprile (2013) mostraram que as concentrações dos mesmos metais nos sedimentos estudados possuem uma provável contaminação proveniente do aterro sanitário do Aurá. Tais concentrações do Ni, Cr e Pb encontrados no sedimento podem ter também como provável contaminação o esgoto municipal (Carvalho 2002; Saraiva 2007).

Tabela 1- Concentração média dos metais (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba em mg kg⁻¹, Fe e Al em %) nos sedimentos de fundo encontrados em trabalhos anteriores realizados na Baía do Guajará, Rio Guamá e Rio Aurá. Dados comparados com o nível de qualidade de sedimentos do CONAMA (2012). Os valores sublinhados são classificados como Nível I e em **negrito** classificados como Nível II.

Local	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Fe	Al	Referências
Canal do Una ^c	9,0	34,5	23,0	13,0	9,0	nd	nd	-	nd	Pereira (2001)
Baía do Guajará*	16,0	70,0	<u>59,0</u>	<u>24,0</u>	<u>66,0</u>	nd	nd	3,4	nd	Carvalho (2002)
Margem direita do Rio Guamá ^a	12,0	nd	14,0	16,0	19,0	nd	nd	2,5*	4,4*	Nascimento (2007)
Canal do Val-de-Cães ^d	19,5	88,0	<u>42,5</u>	<u>23,0</u>	<u>68,0</u>	nd	nd	4,2	nd	Saraiva (2007)
Margem de direita da Baía do Guajará ^b	17,0	69,0	27,0	<u>32,0</u>	91,0	529	120	6,8	nd	Holanda (2010)
Margem direita do Rio Guamá*	nd	nd	15,8	nd	nd	nd	nd	0,34	4,45	Santos <i>et al.</i> (2012)
Rio Aurá ^d	nd	nd	nd	<u>31,5</u>	<u>45,4</u>	nd	nd	2,4	4,4	Siqueira & Aprile (2013)
<u>Nível I*</u>	<u>35,7</u>	<u>123,0</u>	<u>35,0</u>	<u>18,0</u>	<u>37,3</u>	nd	nd	nd	nd	CONAMA (2012)
Nível II*	197,0	315,0	91,3	35,9	90,0	nd	nd	nd	nd	CONAMA (2012)

Legenda: nd = não determinado; *= amostra total, digestão total; a = amostra < 63 µm, digestão parcial, 3:1 HCl + HNO₃; b= amostra < 63 µm; c= amostra < 80 µm, digestão parcial, HNO₃ 5 N; d= amostra < 63 µm, digestão total, HClO₄+HNO₃+HCl+HF.

3.2 *BACKGROUNDS* GEOQUÍMICOS DA ÁREA DE ESTUDO

Estudos de *background* vêm se intensificando nos últimos anos em função do avanço da conscientização ambiental global e do fortalecimento dos princípios de sustentabilidade. O termo *background* geoquímico teve sua origem na prospecção geoquímica e era utilizado para diferenciar a abundância de um elemento químico em zonas de mineralização e rochas adjacentes (Hawkes & Webb 1962). Este termo, entretanto, passou a integrar os diversos estudos de geoquímica ambiental. Vários estudos discutem o uso deste termo no campo das ciências ambientais (Gałuszka 2007, Gałuszka & Migaszewski 2011, Reimann & Caritat 2005 e Reimann & Garrett 2005). Todavia, uma inspeção mais cuidadosa sobre o termo *background* geoquímico revela não haver uma definição ou acordo claro sobre seu uso. Gałuszka (2007) destacou as diferentes variações no termo *background* utilizadas na literatura e os seus respectivos significados.

O termo *background* a ser utilizado nesse trabalho indicar valores sem influência antropogênica, determinados pela geologia da área. O *background* levou em consideração as concentrações dos elementos estudados nos sedimentos, que foram coletados em áreas sem influência antropogênica ou sem impacto ambiental direto.

De acordo com os autores da Tabela 2 a maioria dos metais estão abaixo do limite Nível I do CONAMA (2012), indicando que os sedimentos estuarinos da Baía do Guajará e proximidades de origem geogênica não é rico em metais.

Contudo, os autores Saraiva (2007) e Holanda (2010) relatam uma concentração para Cr acima do limite Nível I, estipulado pelo CONAMA (2012). Ainda, para Saraiva (2007), além do Cr, os sedimentos estuarinos sem influência antropogênica da margem Oeste da Baía do Guajará apresentam concentrações de Ni acima do Nível I do CONAMA (2012). Os autores Saraiva (2007) e Holanda (2010) em seus trabalhos realizaram abertura ácida total.

O autor Holanda (2010) também encontrou concentrações altas para os metais Ba e V em sedimentos que não sofreram influência antropogênica. Demonstrando que esses sedimentos de origem geogênica são ricos para estes metais.

Segundo o EPA (*United States Environmental Protection Agency*), sedimentos com concentrações de Fe entre 1,7% a 2,5% são considerados moderadamente poluído, contudo, todos os autores da Tabela 2, reportaram concentrações de Fe acima dos valores sugeridos pela agência.

Isso indica que os sedimentos estuarinos da Baía do Guajará e proximidades são enriquecidos por Fe.

Tabela 2- *Background* dos metais nos sedimentos do Rio Guamá e Baía do Guajará (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba em mg kg⁻¹, Fe e Al em %). Dados comparados com o nível de qualidade de sedimentos do CONAMA (2012). Os valores sublinhados são classificados como Nível I e em **negrito** classificados como Nível II.

Local	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Fe	Al	Referências
Marguem Oeste da Baía do Guajará ^c	18,5	81,0	28,0	<u>23,0</u>	<u>64,0</u>	nd	nd	3,5	nd	Saraiva (2007)
Margem esquerda do Rio Guamá ^b	7,0	35,0	14,0	13,0	<u>54,0</u>	383,0	73,0	3,38	nd	Holanda (2010)
Margem esquerda do Rio Guamá*	nd	nd	18,1	nd	nd	nd	nd	4,4	0,3	Santos <i>et al.</i> (2012)
Margem Oeste da Baía do Guajará ^a	10,6	48,2	13,5	12,2	20,5	-	nd	4,2*	3,2*	Oliveira <i>et al.</i> (2015)
<u>Nível I*</u>	<u>35,7</u>	<u>123,0</u>	<u>35,0</u>	<u>18,0</u>	<u>37,3</u>	nd	nd	nd	nd	CONAMA (2012)
Nível II*	197,0	315,0	91,3	35,9	90,0	nd	nd	nd	nd	CONAMA (2012)

Legenda: nd = não determinado; *amostra total, digestão total, a = amostra < 63 µm, digestão parcial, 3:1 HCl + HNO₃; b= amostra < 63 µm. c = amostra < 63 µm, digestão total.

3.3 ESTUDOS ANTERIORES SOBRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PELICULAS DE TINTAS E DOS FRAGMENTOS DO CASCO DE EMBARCAÇÕES METÁLICAS ABANDONADAS.

As embarcações abandonadas podem ser uma potencial fonte de contaminação para meio ambiente por conter altas concentrações de metais em sua composição (Tab.3) que são lixiviados para o sedimento.

Tabela 3- Marcadores metálicos de contaminação encontrados em fragmentos de tinta de embarcações abandonadas.

Metais	Função	Concentração da fração total (mg kg ⁻¹)
Cu	biocida	137 - 619.000
Zn	biocida	83 - 271.000
Pb	anticorrosivo e antiferrugem	39 - 196.000
Cr	anticorrosivo	32 - 31.700
Ba*	densidade e aderência	135 - 66.600

Fonte: Turner *et al.* (2015).

* na forma de barita (BaSO₄) é utilizado para tornar a tinta mais densa, dando maior aderência ao substrato, além de ter ação anticorrosiva (Rees *et al.* 2014).

Os fragmentos de tinta encontradas nas embarcações metálicas abandonadas podem apresentar concentrações em torno de 350 a 35.000 mg kg⁻¹ para o Pb, e, em alguns casos individuais foram encontradas concentrações superiores a 200.000 mg kg⁻¹ (Rees *et al.* 2014). Paradas & Amado (2007), Singh & Turner (2009) relataram concentrações médias superiores a 300.000 mg kg⁻¹. Os autores Turner *et al.* (2015) observaram concentrações de Pb de até 200.000 mg kg⁻¹ (Tab. 3).

Os autores Bellinger & Benham (1978) encontraram concentrações para Cu até 680.000 mg kg⁻¹.

O Zn foi encontrado nos fragmentos de tinta com concentrações em torno de 50 mg kg⁻¹ a 10.000 mg kg⁻¹, com picos de concentrações com 240.000 mg kg⁻¹ (Rees *et al.* 2014).

Já as concentrações de Cr e Ni podem chegar até 13.400 mg kg⁻¹ e 860 mg kg⁻¹, respectivamente (Rees *et al.* 2014). Sendo que Turner *et al.* (2015) chegou a encontrar concentrações para Cr de até 31.700 mg kg⁻¹ (Tab. 3).

No Brasil Soroldoni *et al.* (2018b) também estudou a composição dos cascos de embarcações e encontrou Cr: 68,6 a 159 mg kg⁻¹, Cu: 178.471 a 286,579 mg kg⁻¹, Ni: 141 a 170 mg kg⁻¹, Pb: 421 a 546 Zn: 108.190 a 116.043 mg kg⁻¹ (resultados do Estaleiro Santos e uma Yacht Club de Rio Grande-RS, fração total).

3.4 TRABALHOS ANTERIORES NACIONAIS E INTERNACIONAIS

Os estaleiros e portos pelo Brasil e pelo mundo, muitos já estão extremamente poluídos após anos de atividades relacionados ao uso indiscriminadamente de tinta anti-incrustantes e derivados do petróleo (Tab. 4).

Os autores Costa *et al.* (2016) alertam sobre os perigos ambientais relacionados a atividade em estaleiros, e ao uso das tintas anti-incrustantes em particular. Em quase todos os elementos que compõem as tintas são encontrados em altas concentrações nos sedimentos próximos a estaleiros, e geralmente estão em condições deletérias a biota, visto na Tabela 4.

Outros autores presentes na Tabela 4 reportam o mesmo problema relacionados a contaminação dos sedimentos de fundo por tintas anti-incrustantes, somados a outros problemas ambientais relacionados a atividades de portos em cidades.

A maioria das concentrações dos metais, principalmente, Cu, Zn e Pb relatadas nos trabalhos dos pesquisadores da Tabela 4, estão acima de TEL e PEL. Ficando evidente os problemas relacionados as tintas anti-incrustantes, atividades de estaleiros e portos pelo Brasil e mundo.

Tabela 4 - Concentrações dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, V (mg kg^{-1}), Fe e Al (%) encontrados em sedimentos sob influência de atividades de estaleiros e concentrações de referência baseado em testes de toxicidade em sedimentos (Buchman 2008). Valores de TEL estão sublinhados e os valores de PEL em **negrito**.

Localização	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Fe	Al	Referências
Porto da Victoria, China ^b	3.789	610	138	-	601	-	-	Wong <i>et al.</i> (1995)
Golfo Suez, Mar Vermelho ^b	21,2- 617,9	53,9- <u>171,3</u>	21,4- <u>81,4</u>	<u>23,7</u> - 155,9	3,4- <u>69,1</u>			El-Nemr <i>et al.</i> (2006)
Pequena Marina, Porto de Estolcomo, Suécia ^a	<u>138,0</u>	<u>298</u>	101	-	-	-	-	Eklund <i>et al.</i> (2009)
Estaleiro GS e SS, Rio Grande-RS ^a	7,5- 768	32,4 - 578	7,9 - 178	1,5 - 3,3	1,1 - 4,3	-	-	Costa <i>et al.</i> (2016)
Porto Pecém, Fortaleza-CE ^c	18,8	639	3,55	<u>24,7</u>	<u>63,1</u>	2,78	4,46	Moreira <i>et al.</i> (2017)
<u>NOAA: TEL (<i>threshold effect level</i>)</u>	<u>35,7</u>	<u>123,0</u>	<u>35,0</u>	<u>18,0</u>	<u>37,3</u>	-	-	Buchman (2008)
NOAA: PEL (<i>probable effects level</i>)	197,0	315,0	91,3	35,9	90,0	-	-	Buchman (2008)

Legenda: ^a atividades de estaleiros, ^b atividades industrial, resíduos domésticos e atividades de estaleiros, ^c atividades de porto e estaleiro.

Threshold effect level: Limiar dos efeitos

Probable effects level: Limiar de prováveis efeitos

4 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

O estuário da Baía do Guajará (Figura 1) é geomorfologicamente definido como baixos platôs amazônicos e planícies litorâneas, área estreita onde se acumulam areia, silte, argila e cascalho, em terrenos planos, de declive suave e altimetria variável. Continuamente sofrem inundação e estão sujeitos à maré, influenciado pelo Oceano Atlântico.

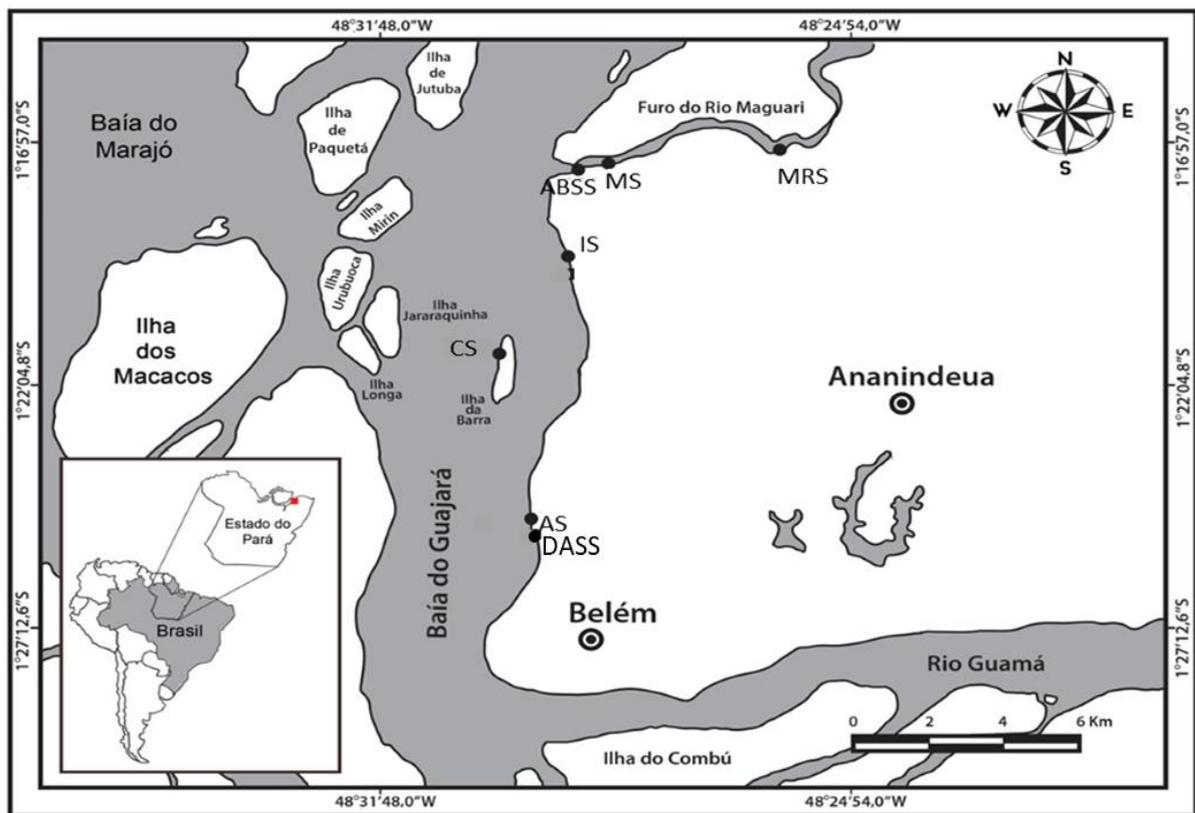


Figura 1- Localização das áreas de amostragem de sedimento estuarino Guajarino-amazônico nos estaleiros: AS, IS, ABSS, MS e MRS, um local controle sem influência antropogênica direta na Ilha da Barra (CS) e outra estação com fontes antropogênicas difusas, Canal do Una (DASS).

A baía do Guajará está localizada na zona superior do estuário amazônico, sob influência predominante fluvial, salinidade 0 ou menor que 0,5 (água doce), com maré definida em baixa-mar, enchente, preamar e vazante, do tipo astrológica semidura (2 preamares e 2 baixa-mar em um dia) com regime de meso-maré a macro-maré (de 3 m a 6 m) com fortes correntes (Menezes *et al.* 2013, DHN 2001). De maneira geral, a correnteza se inverte cerca de uma hora a baixa-mar ou preamar, havendo um lapso entre 20 e 30 minutos, sem correnteza ou velocidade quase nula antes da inversão, estofa de maré (Souza 2006).

A velocidade média da corrente na região varia, sendo que a partir da primeira hora depois da inversão a velocidade cresce gradualmente até $0,25 \text{ m s}^{-1}$, e após três horas depois da inversão atinge até $0,6 \text{ m s}^{-1}$, e assim o ciclo se repete Santos *et al.* (2017).

Suas águas não apresentam nenhum tipo de estratificação sendo classificadas como águas verticalmente homogênea ou bem misturada. São águas do tipo brancas segundo a classificação de Sioli & Klinge (1962), ou seja, com presença de altas concentrações de material particulado em suspensão (águas turvas), com granulometria fina menor que $63 \mu\text{m}$ (silte + argila) e com pouca areia fina. Os principais íons presentes são cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K), o pH varia entre 6,2 e 7,2 (Sioli & Klinge 1962).

De acordo com Santos *et al.* (2012) as taxas de sedimentação para sedimentos na baía do Guajará são de $0,7 \text{ cm ano}^{-1}$ e de $0,59$ e $0,56 \text{ cm ano}^{-1}$ para sedimentos do Rio Guamá.

A orla de Belém é banhada principalmente pela Baía do Guajará, onde seus principais tributários são o Rio Guamá, Rio Acará, Rio Moju, Canal do Una, Igarapé Paracuri e o “Furo” do Maguari.

O estuário Guajarino-amazônico pertence ao sistema estuarino do Rio Pará, no qual a interação entre correntes fluviais, marés e regime de ondas confere ao ambiente condições hidrodinâmicas de alta energia (Santos *et al.* 2012). A Baía do Guajará localiza-se em frente à parte noroeste da cidade de Belém e prolonga-se até a Ilha do Mosqueiro, ao norte, onde se encontra com a Baía do Marajó, no Rio Pará (Holanda 2010). É formada pela majoritariamente pela confluência dos rios Acará e Guamá (Nascimento 2007). A Baía do Guajará, ainda, tem como seus outros afluentes são os rios Moju, Canal de Una, Córrego Paracuri e Rio Maguari.

O Furo do Rio Maguari situada mais ao norte de Belém, separa as ilhas de Outeiro e Mosqueiro, apresentando largura entre 1,3 a 1,7 km e 5 km de comprimento. É cercado pela Baía de Santo Antônio (NW), rio Maguari-Açu (SE), furo da Marinha (N) e o rio Maguari (S).

A margem esquerda da Baía do Guajará é composta por um conjunto de ilhas e canais, sobressaindo-se as ilhas das Onças, Jararaca, Mirim, Paquetá Açu e Jutuba. Na margem direita está localizada a cidade de Belém. Ao Norte, nesta mesma margem, encontram-se as ilhas do Outeiro e do Mosqueiro. A movimentação das marés e a interação com as drenagens superficiais de Belém resultam na transformação dos corpos d'água superficiais em barragens hídricas naturais quando o nível das águas é elevado. Este fenômeno faz com que o processo de escoamento seja paralisado e até revertido, produzindo inundações em cotas mais elevadas do terreno. De uma maneira geral, a rede hidrográfica da Região Metropolitana de Belém pode ser separada em dois grupos de microbacias: as que sofrem influência direta do Rio Guamá e as de influência direta da Baía do Guajará.

O Rio Guamá, situado a sul da zona urbana de Belém, em conjunto com o Rio Moju representam as principais fontes de águas fluviais do estuário Guajará (Lima 1956, *apud* Pereira 2001).

O regime pluviométrico da região metropolitana de Belém apresenta uma nítida separação entre os períodos chuvosos e período menos chuvoso. O período de alta chuva ocorre de janeiro a junho, com precipitação média por período de 1.657 mm, enquanto o período de baixa chuva, de julho a dezembro, tem uma precipitação média por período de 487 mm (Moraes *et al.* 2005). Este fenômeno se deve ao deslocamento da Zona de Convergência Intertropical na região (Marinha do Brasil 1989, Lira *et al.* 1989). Cerca de 20 % a 35 % da precipitação da Região Amazônica é proveniente de processos de evapotranspiração gerada pela própria bacia. E a maior contribuição, cerca de 65% a 80 %, são provenientes da evaporação das águas do Oceano Atlântico e trazidas pelos ventos alísios (Correia *et al.* 2007).

A área de estudo é influenciada pelo clima equatorial amazônico úmido, do tipo Am, com temperaturas relativamente elevadas, sua mínima é de 23°C e máxima de 39°C, com média de 32,5°C, megatérmico (classificação de Köppen).

A direção dos ventos em Belém apresenta as seguintes direções principais segundo as maiores frequências: Nordeste (29%), Norte (10%) e Leste (9%). A velocidade média dos ventos oscila entre 2,6 a 2,9 m s⁻¹, com períodos de calmaria de 45% ao longo de 12 meses (Serviço de Meteorologia do Ministério da Agricultura – período medido entre 1931 a 1960).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os locais estudados estão em áreas sob influência de atividades de estaleiro, mais especificamente nas planícies de maré, entre do banco de areia que fica submersa na maré alta de sizígia, e a à linha de maré baixa de sizígia, onde o sedimento é lamoso com presença de areia fina.

A planície de maré forma-se em costas dominadas por maré, protegidas por barreiras arenosas. Os baixos níveis de energia e os mecanismos de transporte carregam sedimentos de granulometria fina (silte, argila e areia fina), que são depositados conforme a diminuição da competência das correntes e durante o estófo da maré. O elevado teor de lama decorre da floculação físico-química das argilas, da formação de organo-argilas e do trapeamento de sedimentos biogênicos (Souza Filho & El-Robrini 1996).

As estações de coleta estão localizadas na frente de cada estaleiro e sem influência de efluentes de fontes difusas.

Os estaleiros estudados foram: AS (01°24'55,1"S 48°29'41,1" O) e IS (01°19'18,6"S 48°29'11,2" O), ambas situadas na Baía do Guajará, com maior hidrodinâmica (Fig. 1). O estaleiro IS apresenta algumas informações desconhecidas, porque não foi encontrada nenhuma informação relacionada ao estaleiro. Contudo, ele encontra-se em funcionamento, executando apenas atividades simples como lavagem e pintura.

Já os estaleiros ABSS (01°17'26,7"S 48°29'00,4" O), MS (01°17'23,4"S 48°28'34,9" O) e MRS (01°17'05,8"S 48°26'04,5" O) estão situados ao longo do Furo do Rio Maguari. O Estaleiro ABSS fica situado na foz deste rio, apresentando muitas embarcações abandonadas e outras para o desmonte. Durante a segunda campanha de amostragem (maio/2018), este estaleiro apresentou o maior número e diversidade de embarcações.

O estaleiro MS funciona primordialmente como uma empresa pesqueira, mas que executa atividades de estaleiros, como lavagem dos cascos e pintura. Neste local também há diversas embarcações abandonadas, possivelmente essa empresa acumulou essas embarcações por não ter encontrado um destino adequado. Este estaleiro é o que apresenta o maior número de embarcações em situação de abandono e completamente deterioradas, sendo considerado um “cemitério” (Fig. 2).

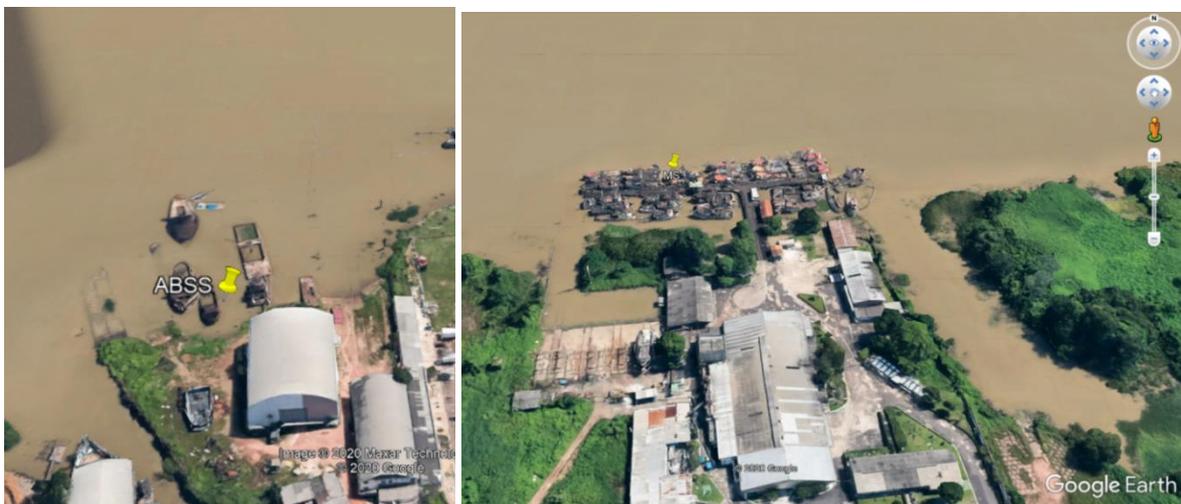


Figura 2- Imagens de satélite do estaleiro ABSS, foz do Furo do Rio Maguari (à esquerda) e estaleiro MS, Furo do Rio Maguari (à direita). Fonte: Google Earth.

Foi identificado nessa pesquisa que os estaleiros ABSS e MS recebem embarcações metálicas de outras regiões onde ficam abandonadas por tempo indeterminado. O estaleiro MRS que fica mais a montante do Furo do Rio Maguari, exerce atividade primordial, construção e montagem, havendo várias embarcações docadas prontas ou semi-prontas.

Todos os estaleiros possuem atividades de construção e manutenção de embarcações de muitos anos, tendo em comum o trabalho com embarcações na mesma faixa de tamanho, com o mesmo tipo de casco de aço e tinta anti-incrustantes utilizada na pintura dos cascos (Tab. 5). Além do uso da tinta Interspeed 5100 da Internacional, foi relatado em campo por um dos funcionários do estaleiro (AS), que é comum na manutenção das embarcações o uso do zarcão, que é um tetróxido de chumbo de cor vermelho ou laranja, empregado como pigmento antes da aplicação das tintas anti-incrustantes. O zarcão funciona como um composto antiferrugem e anticorrosão.

Tabela 5- Descrição das atividades dos estaleiros da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari, Belém-PA.

Aspecto de cada localização	AS	IS	ABSS	MRS	MS
Coordenadas Geográficas	01 ° 24'55,1 "S e 48 ° 29'41,1" O	01 ° 19'18,6 "S e 48 ° 29'11,2" W	01 ° 17'26,7 "S e 48 ° 29'00,4" W	01 ° 17'05,8 "S e 48 ° 26'04,5 "W	01 ° 17'23,4 "S e 48 ° 28'34,9" W
Zona do Estuário	Estuário superior, baía	Estuário superior, baía	Estuário superior, canal	Estuário superior, canal	Estuário superior, canal
Tempo de operação (anos)	12	Desconhecido	27	35	30
Frequência de manutenção das embarcações	Ano todo	Desconhecido	Ano todo	Ano todo	Ano todo
Atividades	Construção, manutenção e docagem de embarcações.	Limpeza e pintura de embarcações.	Construções e manutenção de embarcações, principalmente com docagem e desmonte.	Construção e montagem de embarcações.	Limpeza pintura e docagem de embarcações.
Variação do tamanho das embarcações (m)	5 – 15	5 – 10	5 – 15	5 – 20	5 – 20
Tipos de cascos	Aço e madeira	Aço	Aço	Aço	Aço
Número médio de embarcações docadas ou abandonadas	4	3	10	17	35
Tintas anti-incrustantes usadas	International (Interspeed 5100)	International (Interspeed 5100)	International (Interspeed 5100)	International (Interspeed 5100)	International (Interspeed 5100)

Além dos estaleiros acima descritos, uma estação controle foi escolhida na Ilha da Barra (CS) (01°21'22,0"S 48°30'09,3" O) (Fig. 1), situada no meio da Baía do Guajará, com forte hidrodinâmica e sem influência antropogênica direta. Com finalidade de comparação foi escolhida também uma estação de fonte antropogênica difusa, o Canal do Una (DASS) (Fig. 1).

5 MATERIAIS E METODOS

5.1 TRABALHOS DE CAMPO

5.1.1 Amostras de fragmentos de tintas anti-incrustantes e de fragmentos de cascos de embarcações

A amostragem de fragmentos de tinta do casco das embarcações de aço abandonadas e remoção de fragmentos metálicos de embarcações foi realizada no local ABSS na 2ª campanha de amostragem, mês de maio de 2018 (estação chuvosa). O local foi escolhido, porque havia maior diversidade de embarcações abandonadas.

As amostras de fragmentos de tintas foram removidas de uma embarcação metálica recém-abandonada com auxílio de espátula de plástico ou manualmente. No caso das amostras de fragmentos metálicos de embarcações, todos foram recolhidos de embarcações abandonadas distintas (A, B, C). Todas as amostras foram colocadas individualmente em sacos plásticos do tipo *zip-lock*.

As amostras de fragmentos A e B foram coletadas sem película de tinta aparente e as amostras de fragmentos C estavam com película de tinta aparente.

As amostras de fragmento das embarcações D, E e F foram coletadas em uma campanha de amostragem extra no dia 20/02/2020 (estação chuvosa), nos estaleiros ABSS e MS (Fig. 3 e Fig 4).



Figura 3- embarcação E, estaleiro MS.



Figura 4- À esquerda, embarcação do estaleiro ABS de onde foi obtido as amostras de fragmentos do casco D. À direita, a mesma amostra sendo lavada com água deionizada.

A Tabela 6 descreve o estado físico das embarcações abandonadas e de seus fragmentos do casco que foram coletados nos estaleiros ABSS e MS.

Tabela 6- Descrição das embarcações abandonadas e das amostras de fragmentos.

Estaleiro	Amostras de fragmentos	Descrição da embarcação	Descrição das amostras de fragmentos
ABSS	A	Embarcação bastante antiga, estrutura totalmente oxidada.	Fragmentos com elevado estado de oxidação, sem película de tinta.
	B	Embarcação bastante antiga, estrutura totalmente oxidada.	Fragmentos com elevado estado de oxidação, sem película de tinta.
	C	Navio pesqueiro muito antigo.	Fragmentos moderadamente oxidados, com película de tinta com tinta de cor verde.
	D	Embarcação deteriorada	Fragmentos em estado de oxidação com películas de tintas, primeira de cor branca, e segunda de cor vermelha.
MS	E	Embarcação completamente deteriorado.	Fragmentos em estado elevado de oxidação, com película de tinta.
ABSS	F	Embarcação oxidada	Fragmentos moderadamente oxidado, com película de tinta.

5.1.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH) da água intersticial

As medições do pH da água intersticial foram feitas na 1ª campanha de amostragem no mês de setembro de 2017 (estação menos chuvosa), 2ª campanha de amostragem realizada no mês de maio de 2018 (estação chuvosa) e a 3ª campanha de amostragem em novembro de 2018 que também corresponde a estação menos chuvosa.

Para a medição do pH da água intersticial (*in situ*), foi utilizado um pH-meter, SCHOTT, modelo *handylab*, calibrado para o intervalo de pH entre 4,0 e 7,0.

5.1.3 Amostragem de sedimento

A primeira campanha de amostragem foi realizada no mês de setembro de 2017, durante a estação menos chuvosa. No mês de maio de 2018 foi realizada a 2ª campanha de amostragem durante a estação chuvosa e em novembro de mesmo ano foi realizada a 3ª campanha de amostragem durante a estação menos chuvosa.

Os locais de amostragem foram escolhidos em áreas sob influência de contaminação por atividades de estaleiros, na frente dos principais estaleiros da orla de Belém, Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari. Foram feitas também amostragens de sedimento em uma estação controle sem influência antropogênica e outra estação com influência de fonte antropogênica difusa (Fig. 1).

As coletas de amostras de sedimento foram feitas em cada estação, e foi amostrado os primeiros 10 cm de sedimento na área que corresponde a planície de maré lamosa. A coleta foi feita com o auxílio de uma pá plástica, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos tipo *zip lock*.

As amostras de sedimentos foram coletadas durante a baixa-mar em torno de 5 a 10 metros de distância do estaleiro.

As amostras foram subdivididas em e subamostras: 1) para análise dos metais no sedimento superficial estuarino (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Li, V, Ba, Fe e Al); 2) para análise granulométrica; 3) para análise de carbono orgânico total (COT) e 4) para a determinação da mineralogia e identificação dos argilominerais.

Os sedimentos coletados foram acondicionados em sacos plásticos e encaminhados aos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal.

Foi amostrado os 10 primeiros centímetros de sedimento, com o objetivo de avaliar os 7 anos de atividades dos estaleiros. A maioria dos estaleiros tem mais de 30 anos de operação e nunca houve uma investigação sobre o impacto ambiental das atividades dos estaleiros e abandono de embarcações na região. A taxa de sedimentação local é de $0,7 \text{ cm ano}^{-1}$ (Oliveira *et al.* 2015).

Os sedimentos que foram coletadas na estação controle sem influência antropogênica direta, pertencem a Ilha da Barra (CS). Foram também coletados sedimentos de uma local com influência direta de fontes antropogênica difusas (esgoto municipal), sedimentos pertencentes nas proximidades do Canal do Una (DASS) (Fig. 1).

Foi feita uma campanha de amostragem de sedimentos extra, priorizando sedimentos que estavam diretamente em contato com as embarcações abandonadas nos estaleiros ABSS e MS, no dia 20/02/2020, período que corresponde à estação chuvosa da região. Essa coleta foi em duplicata, uma em cada lado das embarcações. As embarcações foram escolhidas de forma aleatória. A finalidade da coleta do sedimento que estavam em contato com as embarcações foi para comparação da distribuição da contaminação metálica proveniente desse tipo de atividade. E identificar se há uma contaminação provenientes de embarcações abandonadas, e o quanto é transferido para o sedimento adjacente.

As amostras de sedimento que estavam em contato com as embarcações abandonadas, foram coletadas a uma distância em torno de 10 metros dos pontos de coletas de sedimentos na frente do estaleiro realizadas nas campanhas anteriores (campanha 1°, 2° e 3°).

5.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

5.2.1 Tratamento das amostras

As amostras de sedimento foram colocadas em estufa a 60°C para secar, depois de secas, foram desagregadas com o uso de um grau de ágata e em seguida peneiradas com peneira de malha de tecido plástico com abertura $< 63\mu\text{m}$. As amostras, já na fração fina, foram reservadas em frascos de vidro de 10 ml de capacidade para posterior análise.

As amostras de fragmentos de tinta e dos cascos de embarcações abandonadas foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a 60°C , maceradas com o uso de um grau de ágata. Após, foram misturadas com amostras de areia quartzosa provenientes da Praia de Penha

(Fig. 5), município de Maracanã, Pará. Já misturadas as amostras foram reservadas em sacos tipo *zip lock* para posterior análise.

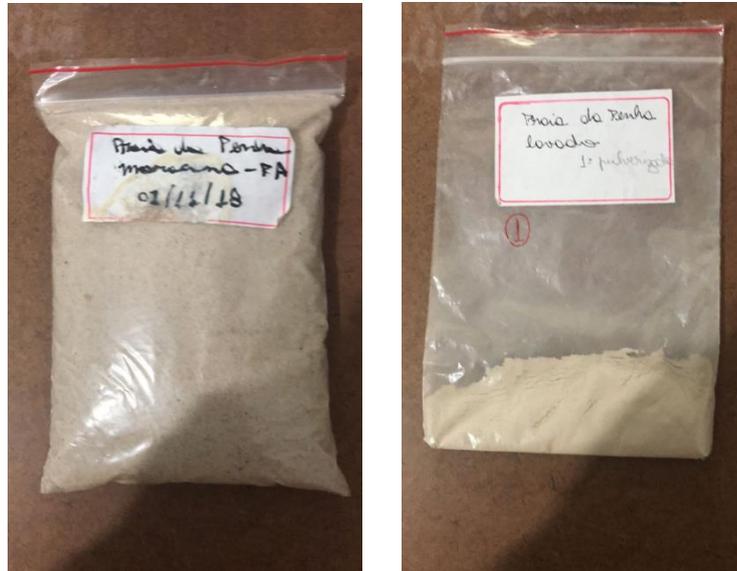


Figura 5 - À direita, amostra de areia da Praia da Penha, município de Maracanã-Pa, e à esquerda, a mesma amostra, pulverizada.

Para obter a amostra de tinta comercial foi necessário comprar um galão de tinta Interspeed 5100 (vermelho) da International, que foi devidamente colocado em uma membrana de nitrato de celulose e reservado em uma capela até que não se pudesse sentir o odor dos voláteis. Após isso a amostra seca foi cuidadosamente removida da membrana e foram macerados com o auxílio do grau de ágata. Essas amostras de tinta comercial também foram misturadas em areia quartzosa para posterior análise.

As amostras de fragmentos de tinta e de cascos de embarcações abandonadas em pó foram misturadas em areia quartzosa maceradas porque o laboratório comercial que fazia as análises, não aceitavam amostras de fragmentos provenientes de embarcação.

As amostras de areia quartzosa foram coletadas em uma área sem influência antropogênica direta. No laboratório essas amostras de areia quartzosa foram lavadas com água deionizada, seca em estufa a 60°C, e maceradas em grau de ágata e reservadas para que posteriormente fossem feitas as misturas com o pó dos fragmentos de tinta e fragmentos dos cascos das embarcações abandonadas.

A areia quartzosa foi analisada para que pudesse posteriormente descontar os valores dos resultados das amostras de tinta, fragmento de tinta, e fragmentos dos cascos de embarcações abandonadas que estavam misturadas com a areia quartzosa. Os resultados da composição química da areia quartzosa estão em anexos (Tab. 16).

5.2.2 Análise granulométrica

Para a determinação da distribuição granulométrica das amostras, o sedimento foi lavado com água destilada / deionizada e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção da matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho de ultrassom para desagregar os sedimentos aglutinados. Posteriormente, o tamanho dos grãos foi obtido por meio de um analisador de partículas à laser (Laser Diffraction, SALD 2101-Shimadzu).

A classificação foi feita a partir da escala de Wentworth (1922). Os gráficos foram obtidos com a utilização do software Excel. A análise granulométrica só foi realizada nas amostras coletadas durante a 1° e a 2° campanha de amostragem.

5.2.3 Determinação da composição mineralógica

A composição mineralógica das amostras de sedimento foi determinada por difração de raios X (DRX) sob as seguintes condições: difratômetro de raios-X do modelo X'Pert Pro 3 MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60(θ - θ) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro K_{β} de Ni, detector PIXCEL1D (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning*. Foram usadas as seguintes condições instrumentais: Varredura 4° a $70^{\circ} 2\theta$, 40 kV, 40 mA, passo $0,02^{\circ}$ em 2θ e tempo/passo de 30 s, fenda fixa 1/2 e anti-espalhamento 1° , máscara 10 mm. Os difratogramas foram interpretados utilizando-se o programa *HighScorePlus*. A análise mineralógica só foi realizada nas amostras correspondentes a 1° e a 2° campanha de amostragem.

5.2.4 Identificação dos argilominerais

A fração inferior a $2 \mu\text{m}$ foi separada da fração fina (silte + argila), seguindo a Lei de Stokes. Inicialmente foi separada a fração $< 63 \mu\text{m}$ por peneiramento via húmida. As amostras foram duas vezes submetidas a um banho de ultrassom. O material (sedimento fino, silte mais argila) foi transferido para beakers que em seguida foram preenchidos com água destilada. O

sedimento tratado ficou em repouso até que decantasse por completo. Após o processo de decantação a água destilada foi descartada. Após isso o material foi transferido para um tubo de ensaio de 50 ml, foi pesado e calibrado pelo maior peso. Depois de calibrado as amostras foram centrifugadas a 1.000 rpm por 20 minutos. Após esse tempo a fração < 2 µm (sobrenadante) foi coletada com conta gotas e em seguida acomodada em lâminas de vidro para produzir amostras orientadas. As lâminas de vidro com as amostras foram colocadas em uma capela para secagem a temperatura ambiente. Depois de secas, as amostras foram analisadas por DRX seguindo a metodologia proposta por Moore & Reynolds Jr (1997). Os dados das amostras, natural, submetida à atmosfera de etilenoglicol e aquecidas a 550°C por 1 hora, os difratogramas foram obtidas pelo programa *HighScorePlus*.

A identificação dos argilominerais foi realizada por Difractometria de Raios-X utilizando um Difractômetro modelo *Empyrean da Panalytical*, com tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro K_{β} de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo *scanning*, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0393^{\circ}$ em 2θ , varredura de 2.0088 a 75.0000 em graus 2θ , tempo/passo de 200,175s, fendas divergentes: 1/8 e anti-espalhamento: 1/4, máscara: 10 mm. A identificação dos argilominerais das amostras só foi realizada das alíquotas correspondentes a 1° e a 2° campanha de amostragem.

5.2.5 Carbono orgânico total (COT)

Para a análise do carbono orgânico total (COT) as amostras de sedimentos foram secas em estufa a 60° C e desagregados com o uso de um grau de ágata, peneirados com malha <63µm (silte + argila) e assim analisados pelo analisador TOC - VCPH, modelo SSM - 5000A, Shimadzu® com detector de combustão. Os resultados foram expressos em porcentagem de COT em sedimentos secos e o RSD foi <5% para análises em triplicata. A análise do carbono orgânico total só foi realizada nas amostras correspondentes a 1ª e 2ª campanhas de amostragem.

O desempenho do equipamento foi testado com glicose (40%), o que proporcionou recuperação média de 39,8 %.

5.2.6 Análise da concentração de metais

Para a determinação da concentração dos metais, as amostras foram enviadas para uma empresa privada denominada GS GEOSOL (Belo Horizonte – MG). As amostras passaram por um processo de abertura ácida com água régia (HCl + HNO₃, numa proporção de 3:1). Foram analisados os seguintes elementos: Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Li, Ni, Pb, V e Zn. As concentrações desses elementos foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Para a determinação do teor dos elementos, foi utilizado um ICP-OES simultâneo, modelo ICP 2000 (BAIRD, Massachusetts, USA). O limite de detecção foi de 1 mg kg⁻¹ para o Ba, Cr, Cu, Ni, Zn e Li, 3 mg kg⁻¹ para o Pb e V e 0,01 % para o Fe e Al.

As amostras da tinta comercial, fragmentos de tinta e fragmentos de metal dos cascos de embarcações abandonadas que foram misturadas em areia quartzosa, passaram pelo mesmo processo analítico dos sedimentos coletados nos estaleiros. A amostra de areia quartzosa foi analisada individualmente.

O resultado da amostra de areia quartzosa foi descontado dos resultados das amostras misturadas com o pó da tinta comercial, fragmentos de tinta e fragmentos de casco de embarcações abandonadas.

Para o controle de qualidade dos resultados analíticos foi utilizado o Material de Referência Certificado OREAS 46 (material glacial basal canadense originário de Chibougamau, Quebec), cujos elementos obtiveram os seguintes resultados de recuperação: Al (94%), Ba (98 %), Cr (100 %), Cu (98 %), Fe (96 %), Li (100%), Ni (98 %), Pb (99 %), V (77 %) e Zn (92 %).

Os resultados das concentrações dos metais contidos nos sedimentos sob influência de atividades de estaleiros foram comparados com a referência descrita no *Screening concentrations for inorganic metals contaminants* em ecossistemas de água doce para o *Amphipoda*, *Hyalella azteca* descrito por Buchman (2008).

Tais organismos são importantes na comunidade bentônica devido à sua ampla ocorrência (Bachelet 2003). Eles desempenham um papel ecológico importante, pois reciclam a matéria orgânica dos sedimentos e servem de alimento para juvenis e adultos de várias espécies de invertebrados e peixes.

O resultado do Sn contidos nos sedimentos, pó da tinta comercial, fragmentos de tinta e fragmentos do casco das embarcações abandonadas, não apareceu nos resultados deste trabalho, pois ficou abaixo do limite de detecção ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$).

5.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para determinar a relação entre os parâmetros correspondentes das três campanhas de amostragem nos estaleiros foi usado o teste estatístico correlação de *Spearman* através do programa *PAST*. O nível de significância adotado foi de 0,05.

Para averiguação da relação das concentrações de metais contidos nos sedimentos com as atividades de estaleiros e abandono de embarcações, foi utilizado o método estatístico PCA (Análise Componentes Principais) utilizando o programa *PAST*. Para nivelar os dados foi usada a fórmula:

$$z = (\text{dado bruto} - \text{média}) \div \text{desvio padrão}$$

Para determinar se haviam diferenças significativas nas concentrações de metais nos sedimentos que estavam em contato com os cascos de embarcações abandonadas com as concentrações de metais encontradas nos sedimentos coletadas na frente dos estaleiros ABSS e MS foi usado o Teste da soma de *Wilcoxon Rank*, o nível de significância adotado foi de 0,05.

Os resultados do teste *Wilcoxon Rank* foram obtidos através do uso do programa *PAST*.

Como as coletas de sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas foram em duplicatas, para aplicar os testes estatísticos, teve que gerar o terceiro valor, tiradas das médias das duplicatas.

5.3.1 Índice de Geoacumulação

Para avaliar o nível de contaminação por metal do sedimento estuarino Guajarino de cada área específica foi aplicado o Índice de Geoacumulação proposto por Muller (1969) nos valores médios encontrados para cada metal, onde:

$$I_{geo} = \log_2 (C_{sed} / 1,5 \times C_{back})$$

I_{geo} = Índice de Geoacumulação;

C_{sed} = concentração do metal encontrada no estaleiro estudado;

C_{back} = concentração referência encontrado na estação controle, sem influencia antropogênica.

A classificação do nível de comprometimento é definida na Tabela 7.

Tabela 7- Classificação da qualidade do sedimento baseado no Índice de Geoacumulação de Muller (1969).

Igeo	Classe	Nível de poluição
< 0	0	Nível do Background
0 – 1	1	Não poluído
1 – 2	2	Não poluído a moderadamente poluído
2 – 3	3	Moderadamente poluído
3 – 4	4	Moderadamente poluído a fortemente poluído
4 – 5	5	Fortemente poluído
> 5	6	Extremamente poluído

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TINTA COMERCIAL, DOS FRAGMENTOS DE TINTA E DOS CASCOS DE EMBARCAÇÕES ABANDONADAS

Os resultados das análises químicas dos fragmentos de tinta e cascos de embarcações abandonados mostraram que o abandono de embarcações pode gerar uma fonte secundária significativa de contaminação ambiental por causa das altas concentrações de metais que compõem a estrutura metálica e a pintura da embarcação (Tab. 8).

Tabela 8- Concentrações dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li em mg kg⁻¹, Fe e Al em % encontrados na tinta comercial (a), fragmentos de tinta (b). Fragmentos metálicos livre de película de tinta (A e B); fragmentos metálicos com película de tinta (C, D e F), fragmentos dos cascos de embarcações abandonadas coletados do estaleiro ABSS. Fragmentos metálicos com película de tinta (E) coletados do casco de uma embarcação abandonada do estaleiro MS.

Tinta e fragmentos	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Li	Fe	Al
Tinta (a)*	18.497	16.589	< 3	79,5	159	238,5	< 3	< 1	21,2	1,59
Fragmentos de tinta (b)	219,5	9.350	1.097	21,9	548,7	29.588	< 3	42	6,58	0,21
Casco A	17,2	189,2	1.066	17,2	103,2	8.428	68,8	17	6,36	0,86
Casco B	59,4	871,6	1.406	59,4	217,91	3.882	59,4	< 1	49,13	0
Casco C	697	374	136	340	425	85	68	< 1	65,28	0,34
Casco D	160	320	< 3	300	240	290	40	< 1	69,2	0,5
Casco E	180	410	660	< 1	230	3.360	< 3	< 1	39,0	0,6
Casco F	286	247	52	52	117	78	52	< 1	61,88	0,39

* Interspeed® 5100, International Brand.

A tinta comercial apresentou altas concentrações de Fe, Cu, Zn e Al. A alta concentração de Cu já era esperado, pois a composição dessa tinta é um óxido cuproso, declarado pelo próprio fabricante. Entretanto, a presença do Fe e Al em altas concentrações na tinta comercial surpreendeu.

Nos fragmentos de tinta os elementos que se destacaram foram: Fe, Ba, Zn, Pb e Al e Cr (Tab. 8). O fato do Zn aparecer em altas concentrações nos fragmentos de tinta coletados da embarcação abandonada era um resultado esperado, já que dentre as tintas da nova geração, existe uma tinta cuja a composição é um óxido de zinco (Watermann *et al.* 2005).

A alta concentração de Ba encontrado nos fragmentos de tinta tem relação com o uso de carga mineral nas tintas. A carga mineral ou barita (BaSO_4), é utilizada para tornar a tinta mais densa, dando maior aderência a superfície e tem ação anticorrosiva. Esses fragmentos de tinta pertenciam a uma embarcação abandonada recentemente, devido ao bom estado de conservação, notou-se que na sua composição há altas concentrações de Pb. Possivelmente esta embarcação fez o uso de zarcão. O zarcão ou tetróxido de chumbo é aplicado antes da mão de tinta e tem ação antiferrugem e anticorrosivo.

As altas concentrações de metais encontradas nas tintas deste estudo mostram como esses resíduos podem ser fontes de metais tóxicos.

Alguns elementos que compõem os fragmentos de tinta mostraram concentrações superiores aquelas encontradas nas tintas analisadas por Costa *et al.* (2016) no sul do estuário da Lagoa dos Patos, Brasil, i. e., quase 5 vezes a concentração de Pb e quase 21 vezes a de Cr. Uma comparação entre os resultados de fragmentos de tinta encontrados por este estudo e os encontrados por Soroldoni *et al.* (2018b) mostra que alguns fragmentos de tinta e de cascos de embarcação abandonadas nos estaleiros de Belém são 3 vezes mais altas para o Cr, quase 2 vezes mais altas para o Pb e insignificantes para Cu e Zn. As diferenças podem ser explicadas pelo tipo de casco das embarcações, uma vez que os cascos das embarcações de Belém são predominantemente de liga de aço, enquanto no sul do estuário da Lagoa dos Patos os cascos são predominantemente feitos de fibra de vidro ou madeira (Costa *et al.* 2016).

Os resultados deste trabalho em alguns fragmentos de tinta e de casco de embarcações apresentaram algumas concentrações similares para o Cu, Zn, Pb, Cr e o Ba quando comparados com as concentrações destes mesmos metais que compõem os fragmentos de tinta de embarcações abandonadas na costa da Inglaterra, trabalho de Turner *et al.* (2015). Porém, as concentrações máximas do trabalho de Turner *et al.* (2015) foram muito mais altas quando comparados com os resultados deste trabalho (Tab. 3).

Os fragmentos do casco A (Fig. 6) apresentaram altas concentrações de Fe, Al, Ba e Pb (Tab. 8). O alto teor de Fe e Al se justifica devido a composição do casco; o Fe também pode estar relacionado a alguma tinta utilizada em algum momento da manutenção. O elevado teor de Ba é devido ao uso de carga mineral nas tintas, já o Pb, pode ter como origem o uso de zarcão. As amostras estudadas pertenciam a uma embarcação abandonada bastante antiga, bastante deteriorada e totalmente oxidada.

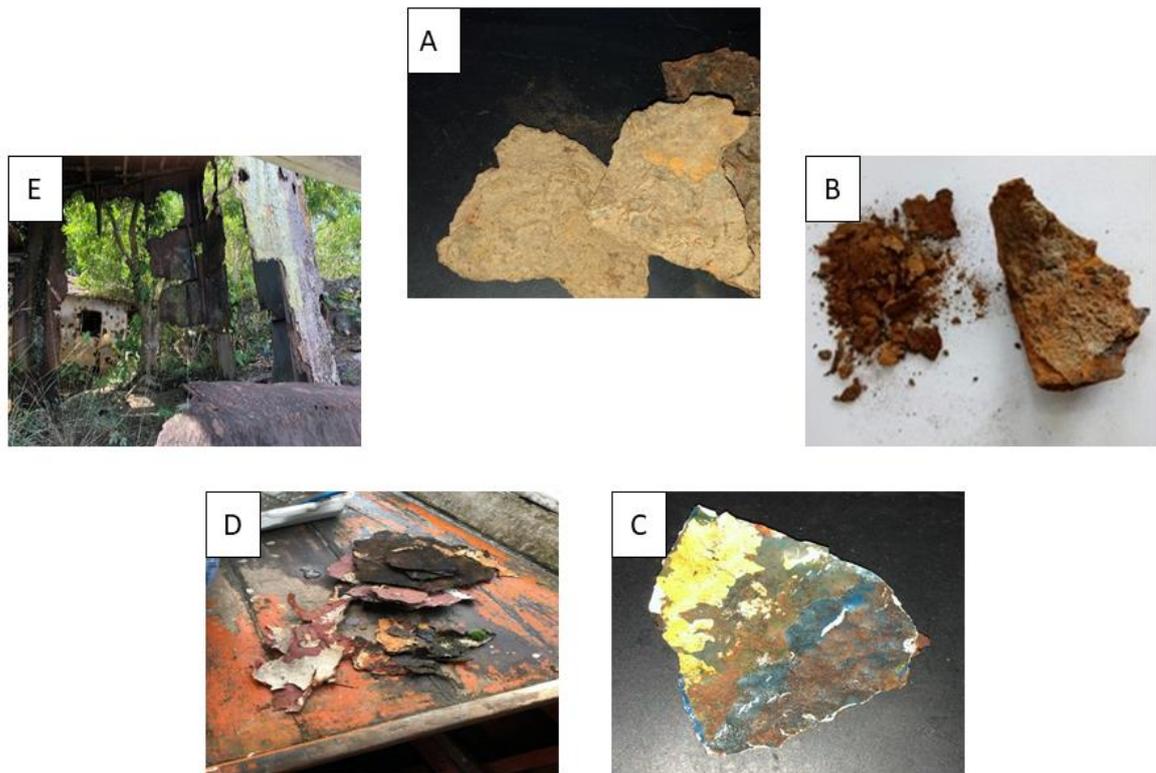


Figura 6- Fragmentos dos cascos sem película de tinta (A e B), fragmentos dos cascos com película de tinta (C e D) coletados de embarcações abandonadas do estaleiro ABSS; e fragmento com película de tinta (E) coletados de uma embarcação abandonada do estaleiro MS. A figura do fragmento F não foi disponibilizado.

Os fragmentos do casco A apresentavam elevado estado de oxidação e sem película de tinta aparente. Por se tratar de uma embarcação muito antiga, possivelmente esta embarcação esteve ativa em uma época que era permitida o uso de zarcão, e que pode ter relação também com a primeira mão de tinta utilizada na embarcação. Isso explica as altas concentrações de Pb encontradas nessa amostra.

Nos fragmentos do casco B, as concentrações de destaque foram Fe, Ba, Pb e Zn (Tab. 8). As altas concentrações de Pb e Zn, tem relação com o tipo de pigmentação de proteção dos cascos, o Pb em especial, está relacionado ao uso do zarcão. Quanto ao Ba, seu elevado teor deve estar relacionado ao uso de carga mineral nas tintas. O alto teor de Fe provavelmente se deve a composição dos cascos. Embora o Fe também pode fazer parte da composição das tintas, como mostra na composição da tinta comercial apresentada na Tabela 8. As amostras dos fragmentos do casco B pertenciam a uma embarcação abandonada, bastante antiga e com sua estrutura totalmente oxidada. Os fragmentos também se encontravam em elevado estado de oxidação e sem aparente visualização da película de tinta. Possivelmente as concentrações dos metais ligados aos pigmentos usados no casco tem relação as primeiras mãos de tinta aplicados na embarcação e que devido ao seu elevado estado de oxidação, a película de tinta não estava aparente a olho nu.

Os fragmentos do casco C (Fig. 6) apresentaram concentrações em destaque para: Fe, Al, Cu, Cr e Ni. O Fe, Al, Cu, Cr e Ni que podem ter relação com as tintas, mas, o Fe, Al, Cr e Ni também pode ter tem relação com a composição do casco. Os fragmentos do casco C pertenciam a uma embarcação antiga e abandonada. As amostras de fragmentos apresentavam elevado estado de oxidação, com a presença de uma película de tinta de cor verde.

As amostras de fragmentos do casco D pertenciam a uma embarcação razoavelmente conservada e seus fragmentos estavam oxidados e com película de tinta de cores vermelha e branca. Os metais que apresentaram as mais altas concentrações foram o Fe seguido pelo Al. Os metais Zn, Ni, Ba e Cr apareceram com concentrações significativas.

Os fragmentos do casco E (Fig. 6) foram os únicos que foram amostrados no estaleiro MS e pertenciam a uma embarcação completamente deteriorada, com elevadíssimo estado de oxidação e provavelmente está em situação de abandono por muitos anos. As amostras de fragmentos estavam em elevado estado de oxidação, contudo, ainda apresentava duas películas de tinta aparente, a primeira de cor branca e a segunda de com vermelha. Essas amostras apresentaram concentrações elevadas de Fe, Al e Ba. O Fe e Al, devido a composição do casco e o Ba devido ao uso de carga mineral nas tintas. Essas amostras apresentaram ainda

concentrações consideráveis de Pb, Zn e Cr, possivelmente relacionados ao uso de pigmentos de proteção do casco. O Cr pode ter relação com a composição do casco.

Os fragmentos do casco F pertenciam a um navio abandonado, em bom estado de conservação. As amostras retiradas do navio abandonado apresentavam moderada oxidação, com a presença de uma fina película de tinta. Os metais que se destacaram nas amostras dos fragmentos do casco F, foram o Fe e o Al, relacionados provavelmente a composição do casco. Essa amostra não apresenta foto, e foi coletada no estaleiro ABSS.

Percebe-se, portanto, que a quantidade de metais vestigiais nestes fragmentos pode estar relacionada ao tempo de decomposição de cada embarcação e pode ter dado um grau distinto de contaminação ao sedimento.

O grau de contaminação ambiental também pode estar relacionado à composição predominante dos cascos dos navios, tipo de tintas anti-incrustantes utilizadas e tempo de decomposição dos navios abandonados no meio ambiente. Considerando que o gerenciamento de fragmentos de tinta não está disponível em estaleiros, i. e., não há destinação adequada, os estaleiros em estudo apresentam alto risco ao meio aquático.

Alguns fragmentos de embarcações abandonadas analisados apresentaram altas concentrações de Pb (média: $624,2 \text{ mg kg}^{-1}$) que é elemento tóxico e preocupante, devido as suas características mutagênicas.

O Li ficou abaixo do limite de detecção na maioria das amostras da Tabela 8. Quando encontrado apresentou baixíssimas concentrações em relação a concentração observada para os metais estudados. De acordo com Ebensperger *et al.* (2005) o carbonado de Li é utilizado na produção primário do Al, cerca de 1-3% de carbonato de Li são adicionados no banho de criolita (Na_3AlF_6) para a redução da temperatura do banho, gerando uma redução no consumo de energia, barateando a produção.

Os elementos que obtiveram teores em destaque na tinta comercial foram: Fe seguido pelo Cu, Zn e Al (Tab. 8). Os elementos Cu e Zn mostraram teores maiores que os encontrados nos fragmentos de tinta e no casco das embarcações abandonadas (Tab. 8). A tinta comercial analisada neste estudo apresenta teores bem mais baixos para todos os metais quando comparada ao estudo realizado pelos autores Costa *et al.* (2016) no Rio Grande - RS, exceto para o Cr. Deve-se destacar, entretanto, que a tinta mais comercializada na região do estudo não tem a presença de Pb em sua composição.

6.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Os resultados da análise granulométrica das amostras de sedimento mostram que os sedimentos da Baía do Guajará e do Furo do Rio Maguari apresentaram uma maior proporção areia e silte (Fig. 7).

Os resultados da fração fina (silte + argila) dos sedimentos da Baía do Guajará e do Furo do Rio Maguari tem uma boa representatividade, correspondendo a valores iguais ou próximos de 50% até 70% (Fig. 7).

Referente aos valores de argila presentes nos sedimentos coletados, a maioria das estações apresentam valores próximos ou iguais 10% (Fig. 7). A fração argila dos sedimentos são os mais importantes para o estudo de metais pesados em sedimentos, devido a afinidade dos metais com as argilas.

As estações que apresentaram maior proporção da fração fina, foram a estação IS, ABSS e MRS, durante o período menos chuvoso, correspondendo a 70 % do sedimento (Fig. 7A).

O mês de setembro e o período de menos chuvas na Região de Belém, com índice pluviométrico de 29 mm (INMET 2018), essas condições meteorológicas criam hidrodinâmicas mais fracas, sendo favorável para a decantação dos sedimentos mais finos.

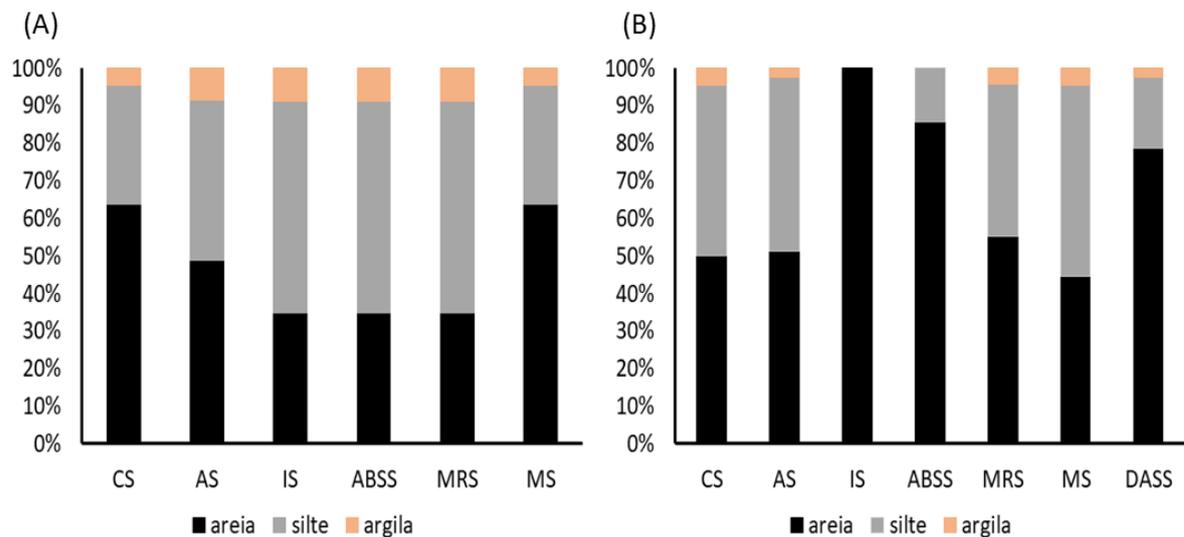


Figura 7- Análise granulométrica dos sedimentos coletado nas margens dos estaleiros da Baía do Guajará e do Furo do Rio Maguari. (A) setembro de 2017 (B) maio de 2018.

Na Figura 7 B apareceu na análise granulométrica a presença de sedimentos mais grossos, tais como a areia fina. O mês de maio e o período de fortes chuvas na Região de Belém, índice pluviométrico em torno de 264 mm (INMET 2018). Nesse período há um maior volume de água sendo drenado do continente para o oceano. Essas condições ambientais aumentam a hidrodinâmica da Baía do Guajará e do Furo do Rio Maguari dificultando que os sedimentos mais finos, como a argila, se depositem em suas margens, depositando mais facilmente apenas os sedimentos de grãos de maior granulometria (areia fina e silte).

No trabalho dos autores Oliveira *et al.* (2015) as granulometrias da margem Oeste da Baía do Guajará obtiveram um resultado muito semelhante à deste presente trabalho. Encontraram na maioria de suas amostras de sedimento maior porcentagem de areia, com valores acima de 50 %, podendo chegar até 98,9 %, seguido pelo silte, com amostras em torno de 20 % a quase 60 %. Houve uma menor representatividade a argila com valores não superior a 5 %. Assim, classificaram os sedimentos das margens Oeste da Baía do Guajará como uma textura arenosa ou de areia siltica.

Devido as características do sedimento da região, predominância de areia fina e silte dificulta o registro de uma contaminação por metais pesados.

6.3 COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS E DOS ARGILOMINERAIS

A composição mineralógica das amostras de sedimentos presentes na Baía do Guajará e no Furo do Rio Maguari, no geral, tiveram resultados idênticos entre as estações com a presença: de muscovita (M)/ilita (I), caulinita (K), quartzo (Q) e plagioclásio (A) (Fig. 8). Os picos de 10 Å, 5,0 Å e 3,34 Å indicam a presença de muscovita/ilita; os picos de 7,2 Å e 3,58 Å indicam a presença de caulinita; os picos 4,27 Å, 3,34 Å, 2,28 Å, 2,18 Å, 1,98 Å, 1,81 Å, 1,62 Å, 1,54 Å indicam a presença de quartzo e os picos 3,19 Å e 1,81 Å indicam a presença de plagioclásio.

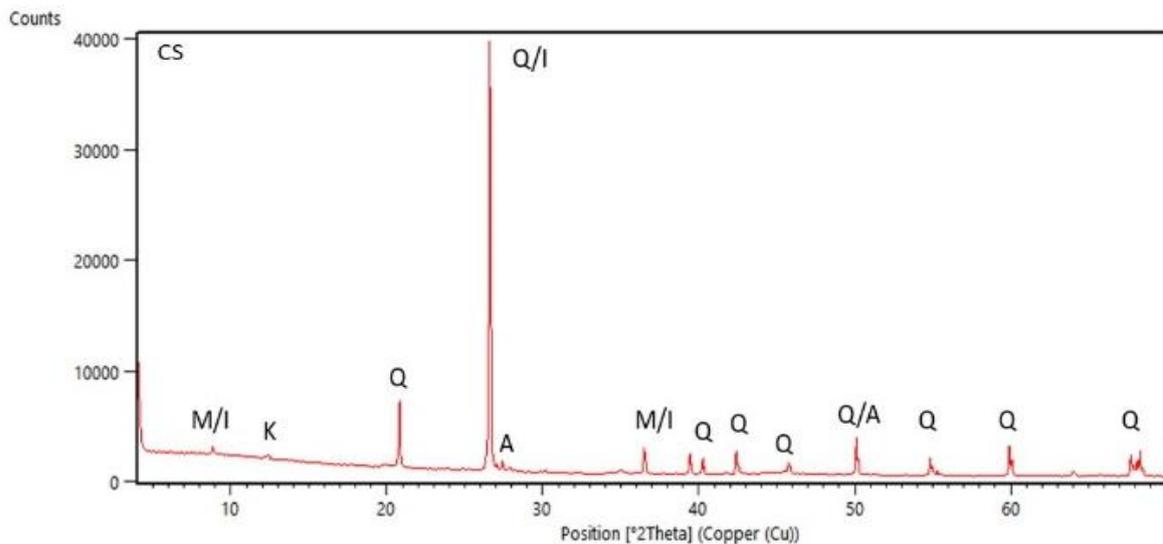


Figura 8- Composição mineralógica dos sedimentos da estação controle (CS) localizado na Ilha da Barra, Baía do Guajará. Legenda: M/I= muscovita/ilita, K=caulinita, Q= quartzo, A= plagioclásio.

Os argilominerais foram estudados em detalhe, já que são fundamentais para o entendimento da mobilidade dos metais pesados. As estruturas argilosas tendem a adsorver metais, pois as partículas de argila apresentam uma maior área superficial (Nascimento 2007).

A assembleia dos argilominerais presentes nas margens da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari são compostos por esmectita (E), ilita (I), muscovita (M), caulinita (K) e quartzo (Q). Apresentados na Tabela 9, identificados e com seus respectivos picos.

Tabela 9- Identificação dos argilominerais da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari.

Argilominerais	Principais picos	Principais picos	Principais picos
	Normal (sem tratamento)	Saturada em atmosfera de Etilenoglicol	Aquecida (550°C) por 1 hora
Esmectita	15,0; 5,0; 3,75 Å	16,9; 8,46; 5,04; 3,38 Å	10,1; 5,0; 3,34 Å
Ilita/muscovita	10,1; 5,0; 3,34 Å	10,1; 5,0; 3,34 Å	10,1; 5,0; 3,34 Å
Caulinita	7,2; 3,58 Å	7,2; 3,58 Å	Ausência de picos
Quartzo	4,27; 3,34 Å	4,27; 3,34 Å	4,27; 3,34 Å

A composição dos argilominerais que ocorrem nos sedimentos da Baía do Guajará e no Furo do Rio Maguari identificados nas estações CS, AS, IS, ABSS, MRS e MS, no geral, foram idênticos. A Figura 9 é um difratograma de identificação dos argilominerais encontrados nos sedimentos das margens do Furo do Rio Maguari.

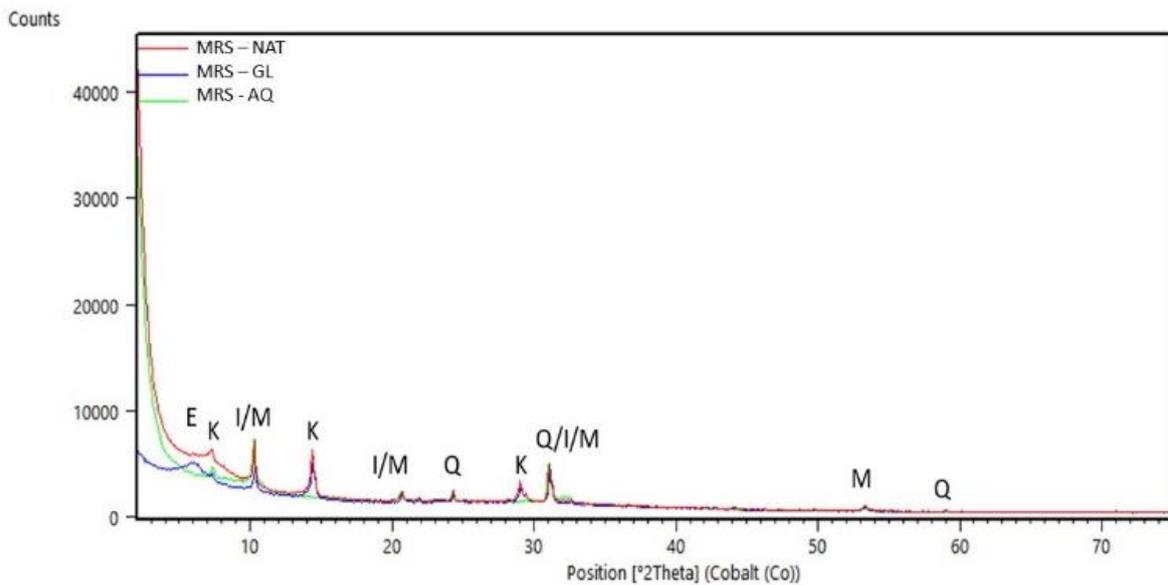


Figura 9- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos das margens do estaleiro MRS, Furo do Rio Maguari. Legenda: natural (NAT), saturada em etilenoglicol (GL) e aquecida (AQ), E= esmectita, I= ilita, M= muscovita, K = caulinita e Q = quartzo.

A esmectita é um argilomineral que raramente ocorre como partículas grossas (fração silte ou areia). Sua estrutura com arranjo tetraédrico intercalado com dois octaedros lhe confere uma elevada capacidade de troca catiônica (Moore & Reynolds 1997). O que significa em uma elevada capacidade de adsorver metais presentes no sedimento. E por isso sua presença em sedimentos é muito importante para o estudo de metais pesados.

A capacidade de troca catiônica (CTC) aumenta na ordem: caulinita < illita < esmectita. Esse aumento está relacionado a redução do tamanho da partícula e conseqüentemente, o aumento da área superficial. A esmectita é um dos argilominerais com o maior CTC de 80 a 150 meq/100g da argila (Gomes 1988).

O presente trabalho tem resultados bem semelhantes com os resultados dos autores Nascimento (2007) e de Oliveira *et al.*, (2015). Eles também encontraram em suas amostras de sedimento, a presença dos argilominerais caulinita, esmectita e illita.

O presente trabalho não quantificou os argilominerais, mas, de acordo com Oliveira *et al.*, (op.cit.) os argilominerais predominantes dos sedimentos da Baía do Guajará são: a caulinita, a esmectita e a illita.

6.4 pH E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Os valores de pH nas águas intersticiais nos sedimentos dos estudados variaram nos estaleiros de $6,3 \pm 0,3$ no estaleiro MRS a $6,7 \pm 0,1$ no estaleiro ABSS, e a média de pH da estação controle (CS) foi de $5,9 \pm 0,4$ (Fig. 10). A água intersticial dos sedimentos estudados neste trabalho foi considerada levemente ácida.

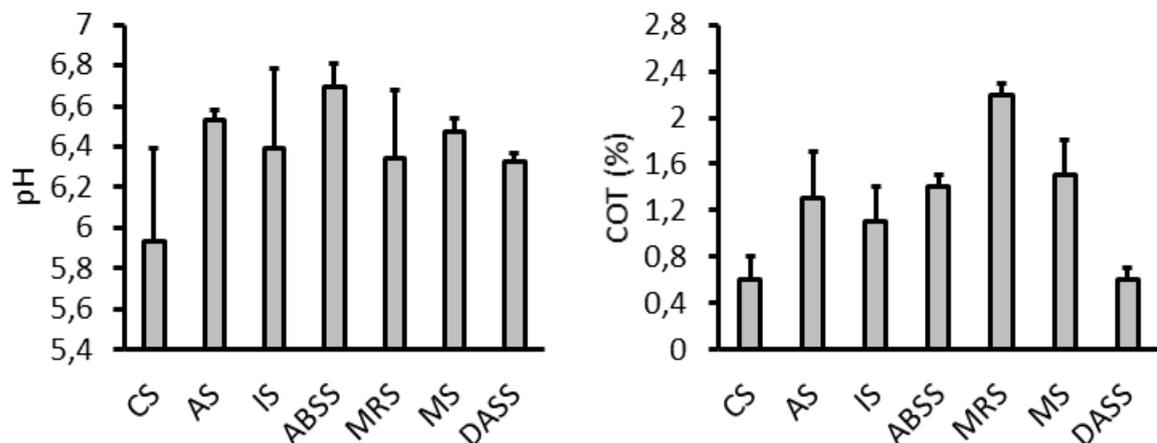


Figura 10. Média e desvio padrão do potencial hidrogeniônico (pH) das águas intersticiais e do carbono orgânico total (COT) do sedimento da Baía do Guajará e Furo do Rio Maguari.

Na região amazônica, é comum encontrar valores de pH entre 4,5 e 6,0 de ácido a levemente ácido, respectivamente, nas águas dos rios. A acidez natural, típica do ecossistema amazônico, está relacionada à grande quantidade de matéria orgânica encontrada no ambiente que se decompõe e forma ácidos orgânicos (Alves *et al.* 2012).

O Sioli (1984) caracteriza as águas brancas da Amazônia com pH de levemente ácido a neutro, pH entre 6 a 7.

Os pH da água intersticial do sedimento exibiram pequena variação entre os estaleiros, com maior variação observada na estação controle (CS).

As médias dos teores de COT nos sedimentos da Baía do Guajará e do Furo do Rio Maguari variaram de $0,6 \pm 0,1\%$ – $2,2 \pm 0,1\%$ (Fig. 10). O maior teor de COT foi encontrado nos sedimentos do estaleiro MRS, com 2,2 %. E o menor teor de COT foi encontrado nos sedimentos da estação controle (CS) e na estação de fonte antropogênica difusa, com valor de 0,6 %.

O estaleiro que apresentou a menor teor de COT foi o estaleiro IS, com 1,1 %, localizado nas margens da Baía do Guajará. Os maiores teores de COT foram encontrados nos sedimentos dos estaleiros que estão localizados no Furo do Rio Maguari (MRS e MS), este fato pode estar relacionado a menor hidrodinâmica do Furo do Rio Maguari em relação a hidrodinâmica existente na Baía, onde localiza-se o estaleiro IS.

Embora Pereira *et al.* (2017) tenham utilizado a granulometria $< 1.000 \mu\text{m}$, os teores do COT nos sedimentos dos estaleiros de Rio Grande - RS são muito semelhantes ao que foi encontrado neste trabalho, com uma variação de 0,27 % a 1,7 %.

Nos sedimentos na Bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém foram encontrados teores de carbono orgânico semelhantes ao deste trabalho, com valor médio de $2,0 \pm 0,5$ % (Siqueira & Aprile 2013).

Contudo, Siqueira & Aprile (2013) determinaram carbono orgânico nas amostras de sedimento integral e por um método diferente. Os autores usaram o método dicromatométrico em meio sulfúrico descrito por Byers *et al.* (1978) e APHA (2005).

6.5 METAIS EM SEDIMENTOS DOS ESTALEIROS

6.5.1 Cobre (Cu)

As concentrações médias de Cu nos sedimentos apresentaram diferenças acentuadas entre os locais de coleta (Fig. 11), e mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$). Os valores para Cu apresentados nos sedimentos dos estaleiros são de 3 a 9 vezes mais altos que aqueles encontrados na estação controle (média $4,67 \pm 2,08 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 11). Como esperado as concentrações de Cu nos sedimentos na maioria dos estaleiros (AS, IS, ABSS e MS) estão acima das concentrações encontradas nos sedimentos da estação de fonte antropogênica difusa (Fig. 11).

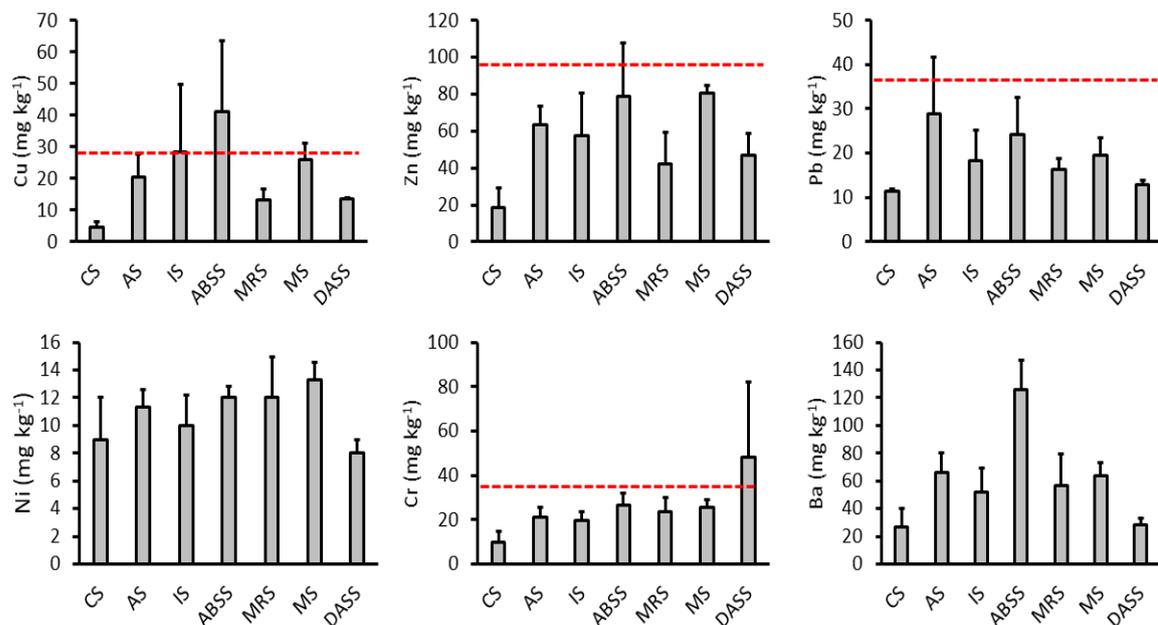


Figura 11- Concentrações médias e desvio padrão dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr e Ba encontrados nos sedimentos sob influência de atividades de estaleiros e relacionados a contaminação por tintas anti-incrustantes e a carga. Em vermelho o limite de concentração para o *Threshold Effect Level* para o anfílope, *Hyallolella azteca* (TEL-H. A) (Buchman 2008).

A mais alta concentração média foi encontrada no estaleiro ABSS pode ter acontecido por uma série de fatores ambientais. Este estaleiro apresentou o maior número de embarcações abandonadas, e isso que pode ter influenciado na hidrodinâmica local, tornando-o mais fraco e consequentemente pode ter aumentado o tempo de residência dos resíduos gerados nas atividades do estaleiro, pode também ter ocasionado uma maior permanência dos sedimentos finos no local, o que poderia aumentar as concentrações de Cu em sedimento, devido a afinidade

dos sedimentos mais finos com os metais. Em uma das análises granulométricas observou-se 10 % de argila e 50 % de silte neste mesmo estaleiro (Fig. 7).

Outro fator que pode ter contribuído para a alta concentração média de Cu no estaleiro ABSS, foi à presença de melhores concentrações de Fe neste estaleiro (Fig. 12).

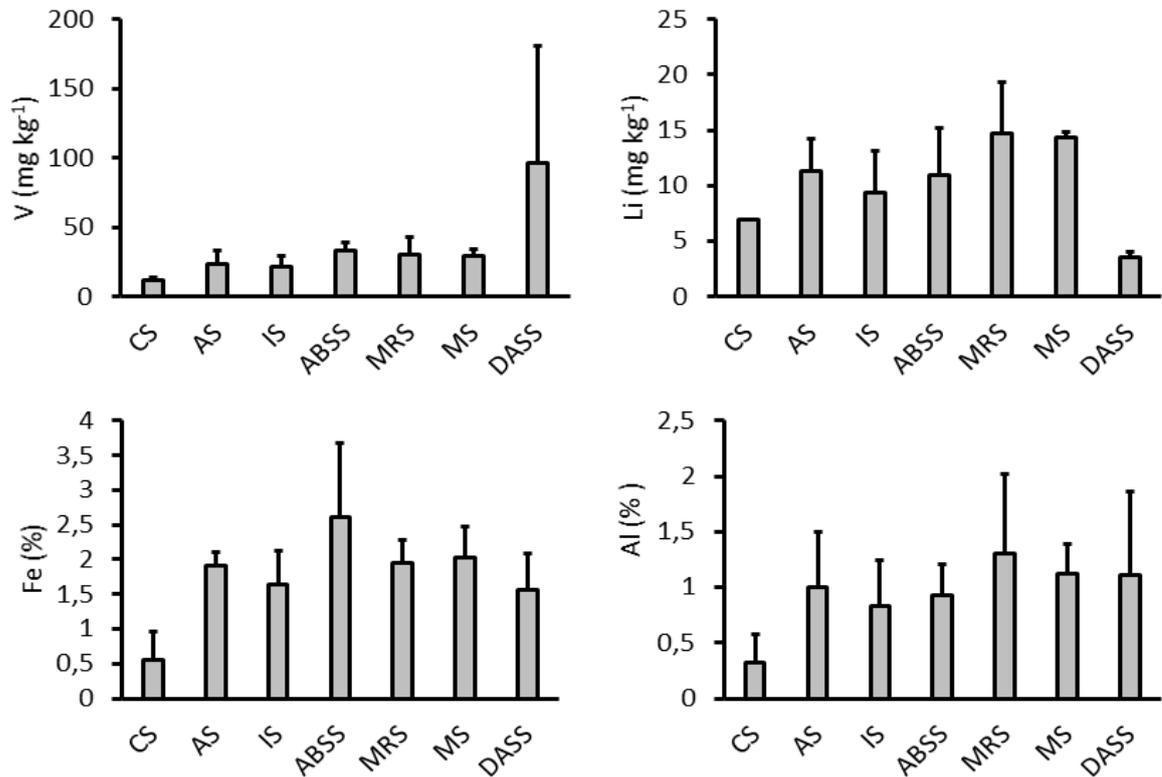


Figura 12- Concentrações médias e desvio padrão dos metais V, Li, Fe e Al encontradas nos sedimentos sob influência de estaleiros.

Segundo Förstner & Wittmann (1983), Moore & Ramamoorthy (1984), Shaw *et al.* (1990) e Venkatramanan *et al.* (2015) a adsorção de Cu no sedimento depende dos óxidos de Fe. Ainda de acordo com Shaw *et al.* (1990) o aumento da concentração de Fe, permite a precipitação de certos metais, tais como o Cu e Zn, que na presença de Fe serão imobilizados no sedimento. Assim, o aumento dos óxidos de Fe no local pode ter contribuído para o aumento da concentração média de Cu no sedimento. O pH desta estação foi o maior dentre todas as estações aqui estudadas, isso também pode ter contribuído para o aumento das concentrações de Cu nos sedimentos coletados no estaleiro ABSS. Os metais podem ser fixados em sedimentos ou podem retornar à coluna d'água através de alterações de propriedades físico-químicas, tais como pH da água intersticial (Bevilacqua *et al.* 2009). Segundo Perwak *et al.* (1980) em pH acima de 5, cria condições para o Cu se acumular em precipitados e associados no sedimento. O pH da água intersticial em todas as estações estão acima de 5.

O enriquecimento de Cu no sedimento do estaleiro ABSS está provavelmente relacionado a resíduos de tintas anti-incrustantes, visto que a tinta mais comercializada na região é um composto à base de óxido cuproso (CuO) em altas concentrações (Tab. 8). Então espera-se uma contribuição menor de Cu da estrutura metálica dos cascos, de acordo com os resultados de fragmentos de metal sem filme de tinta (A e B) coletados dos cascos, ao contrário dos fragmentos de metal com filme de tinta (C, D e F) (Tab. 8).

Os resultados com a concentração de Cu em sedimento foram comparados com os resultados toxicológicos em sedimento de água doce de acordo com Buchman (2008).

A comparação foi realizada com testes toxicológicos para anfípode, pois é considerado um organismo ideal para avaliação de toxicidade dos metais em sedimentos de ambientes de água doce por apresentar um curto ciclo de vida (Borgmann *et al.* 1989) e por isso é amplamente utilizado para estudos e avaliação de qualidade de sedimentos. Os anfípodas ainda são considerados um dos maiores grupos em diversidade e abundância dentro da comunidade bentônica (Horton *et al.* 2016). Colonizam os mais diversos tipos de ambientes, incluindo, águas subterrâneas, cavernas, bosques, e claro, o ambiente marinho (desde o supralitoral até o hadal) (Serejo & Siqueira 2018).

As concentrações de médias para o Cu encontradas nos sedimentos próximo ao estaleiro IS estavam levemente acima do limite *Threshold Effect Level* (TEL) para o anfípode *Hyalloa azteca* (28,0 mg kg⁻¹) (Fig. 11). Já nos sedimentos do estaleiro ABSS, a concentração média de Cu ultrapassaram este limiar, com 41,0 mg kg⁻¹ ± 22,5 mg kg⁻¹ (Fig. 11).

As amostras de sedimentos dos estaleiros IS e MS, durante a primeira amostragem, também apresentaram um teor de Cu (Tab. 15) que ultrapassou o valor do TEL em *H. azteca*. O valor encontrado no estaleiro IS pode ter sido causado pela atividade de manutenção de uma balsa com casco de liga de aço no local durante a amostragem dos sedimentos. Já o estaleiro MS, por se tratar de um "cemitério" de embarcações abandonadas, e o Cu pode se acumular nos sedimentos que estão em contato com essas embarcações.

Os autores Lima *et al.* (2017) estudaram sedimentos de fundo sob influência de efluentes urbanos da cidade de Vigia no Pará. E o Cu desses sedimentos apresentaram concentrações muito semelhantes com o que foi encontrado na estação de fonte antropogênica difusa deste trabalho, com concentração de 13,8 mg kg⁻¹. E que são inferiores as concentrações de Cu encontradas nos sedimentos que estão sob influência de atividades de estaleiros e abandono de embarcações.

Mesmo as concentrações de Cu encontradas por Santos *et al.* (2018) nos sedimentos de fundo dos canais que drenam a cidade de Belém (Cu: 4,9 – 14,7 mg kg⁻¹), que são extremamente poluídos, não ultrapassaram a média de Cu encontrada na maioria dos estaleiros de Belém descritas neste trabalho.

Ainda, as concentrações médias para o Cu encontradas nos sedimentos coletados próximos aos estaleiros, apresentaram valores superiores ao valor do *background* (10,6 mg kg⁻¹) sugerido por Oliveira *et al.* (2015) (Tab. 2). Os valores encontrados nos sedimentos coletados no estaleiro ABSS são quase quatro vezes superiores ao *background* sugerido por Oliveira *et al.* (2015). Todas as observações relatadas acima, nos leva a concluir que o Cu são mais comumente encontrados em altas concentrações em ambientes que sofrem influência de atividades de estaleiros e abandono de embarcações.

Quando se compara os resultados desse trabalho com os observados no Estaleiro Irmãos Fernandes, Rio Grande-RS (Soroldoni *et al.* 2018b), percebe-se que a concentração de Cu (40,7 mg kg⁻¹) nesses sedimentos é similar. O Estaleiro Irmãos Fernandes tem mais de 100 anos de funcionamento e foi desativado em 2008. Contudo, quando se compara os resultados deste trabalho com a maioria dos estaleiros do Rio Grande do Sul e do mundo, os sedimentos dos estaleiros de Belém apresentam teores bem mais baixos, como observado na Tabela 4.

6.5.2 Zinco (Zn)

Semelhantes as concentrações de Cu, os teores de Zn nos sedimentos sob influência de atividades em estaleiros e abandono de embarcações também mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$), com concentrações variando entre $42,0 \pm 17,5$ mg kg⁻¹ a $80,3 \pm 4,1$ mg kg⁻¹, foram superiores ao que foi encontrado na estação controle (CS), com $18,3 \pm 11,0$ mg kg⁻¹ (Fig. 11).

Os teores de Zn na maioria dos estaleiros (AS, IS, ABSS e MS) também estão acima das concentrações deste elemento encontradas na estação de fonte antropogênica difusa (DASS), com $47,0 \pm 12,0$ mg kg⁻¹ (Fig. 11).

O estaleiro ABSS e MS foram os que apresentaram as maiores concentrações média de Zn. Ambos os estaleiros há um grande acúmulo de embarcações, que possivelmente culminou em uma quantidade significativa de sedimentos finos, e isso pode ter elevado as concentrações de Zn no sedimento. O valor de pH e a presença dos óxidos de ferro mais elevado no estaleiro

ABSS, também podem ter contribuído para as maiores concentrações de Zn em sedimentos deste estaleiro.

A tinta mais comercializada na região, como também os fragmentos de tinta removidos de uma embarcação abandonada, são ricos em Zn. Esses fragmentos de tinta foram obtidos nas proximidades do estaleiro ABSS, e possivelmente as embarcações abandonadas também estão sendo uma fonte de Zn para o sedimento. Assim como o Cu, o Zn está presente em todas as amostras analisadas dos cascos das embarcações abandonadas. Possivelmente essas tintas sejam a base de óxidos de Cu e Zn, conforme constatado na Tabela 8.

Todas as concentrações médias de Zn nos sedimentos estudados apresentaram valores abaixo dos valores de TEL para o anfípode *H. azteca* (98,0 mg kg⁻¹, Buchman 2008). Embora as concentrações médias de Zn não tenham atingido o valor TEL, foi observado durante a 2ª campanha de amostragem no estaleiro ABSS, uma amostra de sedimento apresentou uma concentração de 119,0 mg kg⁻¹. Essa concentração excedeu o valor TEL para o anfípode *H. azteca*.

A concentração de Zn dos sedimentos, que foram coletados nas proximidades dos estaleiros é superior as concentrações Zn sugeridos como *background* da região por Oliveira *et al.* (2015) (48,2 mg kg⁻¹) (Tab. 2). Assim, sugere-se que os estaleiros são uma fonte importante de Zn para os sedimentos do estuário. De acordo Costa *et al.* (2016) e Al-Naggar *et al.* (2018) o Zn é um elemento comumente encontrado em tintas anti-incrustantes.

Quando se comparam os teores de Zn deste estudo com os encontrados por Soroldoni *et al.* (2018b) (93,3 mg kg⁻¹), no Estaleiro Irmãos Fernandes, Rio Grande – RS, verifica-se uma similaridade, mesmo os autores tendo usado uma extração por digestão ácida total. Contudo, as concentrações de Zn encontradas nos sedimentos deste trabalho em comparação com a maioria dos estaleiros de Rio Grande – RS e pelo mundo, apresentam concentrações bem mais baixas, dependendo do porte do estaleiro podem até ser insignificantes (Tab. 4).

6.5.3 Chumbo (Pb)

As concentrações do Pb nos sedimentos estudados, variaram de $16,3 \pm 3,06 \text{ mg kg}^{-1}$ no estaleiro MRS a $29,0 \pm 15,6 \text{ mg kg}^{-1}$ no estaleiro AS. Esses valores são superiores aos encontrados na estação de controle (CS), que apresentou $11,5 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 11).

As concentrações de Pb encontrados nos sedimentos dos estaleiros também foram superiores as concentrações de Pb encontrados nos sedimentos que estão sob influência de fonte antropogênica difusa (DASS) ($13,0 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$). A concentração média de Pb encontrada no sedimento do estaleiro AS foi 2 vezes superior em relação a concentração de Pb encontrados nos sedimentos da estação DASS. Isto mostra claramente, que concentrações mais altas de Pb são encontrados em sedimentos sob influência de atividade de estaleiros.

O valor do pH na água intersticial dos sedimentos do estaleiro AS, foi o 2º maior dentre os estaleiros, com pH médio de 6,5. E isso pode ter favorecido o aumento de Pb em sedimentos. A mobilidade do Pb é fortemente dependente do pH. Se o pH baixar para valores entre 4,0 e 6,0 os complexos podem se desestabilizar, liberando Pb para a água (Santos *et al.* 2012).

Todas as concentrações médias de Pb encontradas nos sedimentos dos estaleiros estão abaixo dos valores de TEL para o anfípode *Hyalella azteca*, ($37,0 \text{ mg kg}^{-1}$, Buchman 2008). Contudo, os estaleiros AS e ABSS foram aqueles em que as amostras apresentaram as maiores concentrações individuais de Pb, com $47,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $36,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, ambas encontradas nos sedimentos coletados na 2º campanha. Estes valores estão acima do TEL determinado em bioensaios com o anfípode *Hyalella azteca* em sedimento de água doce relatado por Buchman (2008). No estaleiro AS, segundo informações de um ex-funcionário, ainda são utilizadas o zarcão, composto rico em Pb. Isso pode ter influenciado a presença considerável do Pb nos sedimentos adjacentes a este estaleiro.

Já estaleiro ABSS, tem como principal atividade a docagem de embarcações para desmonte e apresenta várias embarcações em suas margens, como consequência, menores hidrodinâmica, maior tempo de residência de resíduos, presença marcante de sedimentos finos, com maior pH e as mais altas concentrações de Fe, esses fatores juntos, pode ter elevado o teor de Pb no sedimento. A origem desse Pb presente nos sedimentos do estaleiro ABSS, possivelmente é proveniente da lixiviação e deterioração dos cascos das embarcações que estão ali abandonadas, pois foram encontradas altas concentrações de Pb nos fragmentos de tinta removidos de uma embarcação abandonada e nos cascos A e B (Tab. 8).

Segundo Turner (2010), o Pb é o elemento comumente encontrado em tintas anti-incrustantes. E é o elemento mais preocupante pela afinidade e toxicidade quando observado em

sedimentos. É encontrado principalmente em áreas com embarcações abandonadas, devido aos resíduos de tinta gerados pelas atividades de estaleiros. Outra possível fonte de Pb no sedimento é o zarcão, também chamado de chumbo vermelho ou laranja, ele e um tetróxido de chumbo, que e usada na manutenção dos navios por causa de suas propriedades anticorrosivo, geralmente são aplicados antes da aplicação das tintas anti-incrustantes. O zarcão é um pigmento que apresenta alta toxicidade e alto peso específico. Segundo Turner (2014), o zarcão foi proibido em produtos diversos, como tintas anti-incrustantes, em 1995. Entretanto, pode ser facilmente adquirido em pó no Brasil.

Perto de portos e estaleiros, a contaminação por Pb pode também ser a partir de derivados de petróleo, como diesel marítimo e graxas (Costa & Wallner-Kersanach 2013, Costa *et al.* 2016).

Santos *et al.* (2012) em seu estudo sobre a distribuição e assinatura isotópica de Pb, identificou que na margem esquerda do Rio Guamá (área bastante preservada, com densa vegetação e sem evidências de influência antrópica), como área não impactada. Sugerindo para o Pb, um valor de *background* de 18,1 mg kg⁻¹ (Tab. 2). Fazendo uma comparação, os sedimentos da maioria dos estaleiros estudados, apresentaram concentrações de Pb superiores ao *background* sugerido por Santos *et al.* (2012). Assim como o Cu e o Zn, o Pb deve estar sendo fornecido aos sedimentos da baía, através das atividades desenvolvidas nos estaleiros.

Ainda, os autores Santos *et al.* (2012), encontraram concentrações de Pb, em pontos sob influência antropogênica, margem direita do Rio Guamá, concentrações inferiores àquelas observadas no presente trabalho (15,8 mg kg⁻¹). Vale ressaltar que os autores utilizaram a extração por digestão ácida total em suas amostras.

Quando se compara os resultados desse estudo com os valores de Pb presente nos sedimentos de alguns estaleiros de Rio Grande - RS, verifica-se que os valores observados são similares ao deste trabalho, com variações entre 2,23 – 21,3 mg kg⁻¹ no Estaleiro Santos (Pereira *et al.* 2017), e teor médio de 26,5 mg kg⁻¹ no Estaleiro Irmãos Fernandes (Soroldoni *et al.* 2018b). Contudo, Costa *et al.* (2016) identificou que o Estaleiro Gustavo, em Rio Grande – RS, apresentou altas concentrações de Pb em seus sedimentos alcançando até 178,71 mg kg⁻¹.

O teor de Pb no sedimento dos estaleiros de Belém apresentaram valores bem menores daqueles observados em outros países (Tab. 4).

6.5.4 Níquel (Ni)

As concentrações médias de Ni nos sedimentos dos cinco estaleiros mostraram poucas diferenças, com concentrações que variaram de $10,0 \pm 2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a $13,3 \pm 1,2 \text{ mg kg}^{-1}$, mas, apresentaram valores levemente superior ao que foi encontrado na estação controle (CS), com $9,0 \pm 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 11). As concentrações de Ni encontrados nos sedimentos próximos aos estaleiros, também, são mais altas quando comparados Ni encontrados nos sedimentos sob influência de fonte antropogênica difusas (DASS), com $8,0 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 11).

Os autores Oliveira *et al.* (2015) relatam que as concentrações de Ni, para *background* da região está em torno de $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a $12,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes teores são bem próximos aos encontrados nos sedimentos coletados nas margens dos estaleiros.

O Ni no sedimento pode estar relacionado a atividades de estaleiros e abandono de embarcações. De acordo com análise dos fragmentos de tinta (Tab. 8), o Ni que está presente nos sedimentos pode ter como origem as tintas anti-incrustantes, mas, principalmente dos cascos das embarcações abandonadas.

O Ni mostrou concentrações médias e concentrações individuais abaixo do valor para o TEL, para o anfípode *H. azteca* ($19,0 \text{ mg kg}^{-1}$, Buchman 2008), em todas as amostras de sedimentos coletadas próximas aos estaleiros. No entanto, nos estaleiros MS e MRS o Ni atingiu concentrações individuais de $15,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $16,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Valores muito próximos do valor TEL para *H. azteca*. O primeiro estaleiro mencionado (MS) é basicamente um cemitério de embarcações que ainda exerce atividades como limpeza e pintura. Todas essas atividades podem liberar Ni para o meio ambiente. O estaleiro MRS é um estaleiro que trabalha com montagens e construção de embarcações e possui, portanto, atividades que liberaram Ni para o sedimento estuarino (ex. pinturas com tinta anti-incrustantes, lixar o casco das embarcações), o Ni é um elemento comum em tintas anti-incrustantes, dependendo da marca da tinta, como as concentrações de Ni são mais baixas nas tintas (Tab. 8), o seu impacto no meio ambiente é menor (Costa *et al.* 2016).

Comparado os resultados desse estudo com os valores do trabalho de Costa *et al.* (2016), as concentrações do Ni encontradas nos sedimentos dos estaleiros de Rio Grande do Sul – RS, apresentaram valores inferiores em todas as amostras ($1,1 - 6,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, os valores deste estudo quando comparados com os resultados encontrados por Pereira *et al.* (2017), também realizado nos estaleiros de Rio Grande - RS, foram mais elevados ($1,4 - 22,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

6.5.5 Cromo (Cr)

As concentrações médias do Cr encontrados nos sedimentos dos estaleiros variaram de $19,6 \pm 3,6$ mg kg⁻¹ a $26,6 \pm 5,2$ mg kg⁻¹ e foram mais elevadas, do que os teores observados na estação de controle (CS) de $9,6 \pm 4,9$ mg kg⁻¹ (Fig. 11). Contudo, diferentemente dos demais metais, o Cr ocorreu com concentração mais alta nos sedimentos da estação de fonte antropogênica difusa (DASS) com $48,0 \pm 34,0$ mg kg⁻¹ (Fig. 11).

O canal do Una, recebe 40% do esgoto urbano de Belém que é lançado sem pré-tratamento (Santos *et al.* 2018), e o alto teor de Cr encontrado nos sedimentos desta estação, possivelmente está relacionada a alguma indústria de beneficiamento de curtume que descartam seus resíduos em algum trecho da Bacia do Una (Nunes & Luiz 2006).

As maiores concentrações individuais encontradas nos sedimentos dos estaleiros ABSS e MRS, $34,0$ mg kg⁻¹ e $30,0$ mg kg⁻¹, respectivamente, também foram superiores à concentração de Cr ($25,8$ mg kg⁻¹) encontradas em tintas anti-incrustantes, da marca WEG, por Costa *et al.* (2016). A marca WEG foi descrita por Costa *et al.* (2016) como a marca de tinta que apresenta o maior teor de Cr em relação a todas as marcas mais comercializadas na região Sul do Brasil. Mesmo assim, as concentrações de Cr encontradas nos sedimentos dos dois estaleiros, ABSS e MRS, são superiores aquelas encontrados nas tintas descritas no trabalho de Costa *et al.* (2016). A marca de tinta anti-incrustantes mais comercializadas na região de Belém contém um teor de Cr (Tabela 8), quase seis vezes superior ao teor de Cr da marca WEG.

A concentração de Cr encontrada nos sedimentos do estaleiro ABSS é a concentração mais alta entre os estaleiros, condições ambientais podem ter levado a esse resultado. Esse teor de Cr, pode ter relação não apenas aos fragmentos de tinta, mas também aos resíduos dos cascos das embarcações abandonadas, uma vez que a liga de aço possui Cr em sua composição (Reimann & Caritat 1998). Os resultados de Cr analisados dos cascos das embarcações (Tab. 8) contribuem para esta conclusão. O estaleiro ABSS exercer como principal atividade a docagem de embarcações velhas, semidestruídas para desmonte das mesmas.

Todas as amostras de sedimento dos estaleiros exibiram concentrações médias de Cr inferiores ao valor de TEL, *H. azteca* (Cr: $36,0$ mg kg⁻¹, Buchman 2008). Contudo, foi observado que os sedimentos dos estaleiros ABSS, MRS e MS apresentam concentrações individuais de uma das coletas de campo próximas do valor do TEL, *H. azteca*, com $34,0$ mg kg⁻¹ na 2^a. amostragem de sedimentos coletadas no estaleiro ABSS, $33,0$ mg kg⁻¹ na 3^a. amostragem de sedimentos coletadas no estaleiro MRS, e $30,0$ mg kg⁻¹ na 2^a. amostragem de sedimentos coletadas no estaleiro MS.

Assim como o Ni, o Cr aparece na composição das tintas em mais baixas concentrações, por isso seu impacto no meio ambiente também é menor (Costa *et al.* 2016).

Comparando as concentrações médias de Cr presentes nos sedimentos sob influência de atividades de estaleiros com o *background* sugerido pelos autores Oliveira et al. (2015), Cr: 21,7 mg kg⁻¹ e 20,5 mg kg⁻¹. Os resultados do presente trabalho foram similares a levemente superior.

As concentrações de Cr deste estudo são superiores daquela observada por Costa *et al.* (2016) nos estaleiros de Rio Grande-RS, entre 1 mg kg⁻¹ a 3 mg kg⁻¹. Esses valores de Cr são quase 7 vezes inferiores, quando comparados com o Cr presente nos sedimentos coletados em estaleiros deste estudo. Esse resultado pode ter relação com o tipo de casco das embarcações regionais ou mesmo a geologia local.

6.5.6 Bário (Ba)

Todos os sedimentos amostrados nos cinco estaleiros apresentaram concentrações médias mais elevadas de Ba, que variam de 51,6 ±17,1 mg kg⁻¹ a 125,6 ±21,9 mg kg⁻¹, em relação a estação controle (CS), que apresentou concentração média de 26,3±13,8 mg kg⁻¹.

O Ba encontrado na estação de fonte antropogênica difusa (DASS), com 28,5±4,5 mg kg⁻¹, também ocorreu com concentrações inferiores aos que foram encontrados nos sedimentos dos estaleiros. Possivelmente o Ba seja um contaminante mais presente em sedimento próximos de estaleiros.

O Ba, ou barita (BaSO₄), é utilizado para tornar a tinta mais densa, dando maior aderência ao substrato, além de ter ação anticorrosiva. De acordo com Turner (2014), o Ba é um marcador de contaminação de embarcações abandonados, que geralmente contém até 6% do peso deste elemento na composição das tintas dessas embarcações.

O Ba exibiu altas concentrações nos sedimentos coletadas no estaleiro ABSS, indicando a existência de uma fonte deste elemento relacionada a atividades do estaleiro e abandono de embarcações. A fonte de Ba também foi confirmada pelas altas concentrações encontradas em fragmentos de tinta e resíduos metálicos dos cascos, A e B, que foram coletadas neste mesmo estaleiro (Tab. 8). As mais altas concentrações encontradas nas três campanhas nos sedimentos do estaleiro ABSS, podem ter sido influenciadas pelos mesmos motivos que levou ao enriquecimento de Cu, Zn e Pb, nos sedimentos deste estaleiro.

O Ba ao ser liberado na solução pode ser imobilizado por precipitação, adsorção na superfície dos óxidos e hidróxidos ou por fixação nas argilas (Seybold *et al.* 2002, Lu *et al.* 2019). E maior presença de Fe nos sedimentos do estaleiro ABSS, pode ter elevado às concentrações de Ba em sedimento, devido a maior formação de óxidos de Fe.

Rodriguez *et al.* (2009) e Magalhães *et al.* (2014) alertam que a associação dos metais com os óxidos não garante a imobilização em superfície, pois nessa fração esses elementos ainda são instáveis e podem ser liberados pela redução dos óxidos e consequentemente causar um impacto negativo sobre o sedimento e a biota (Cholpecka 1996). Apesar de o Ba ser pouco solúvel, compostos com Ba são muito tóxicos em quaisquer de suas formas biodisponíveis, quanto mais solúvel mais tóxico (Lu *et al.* 2019).

Se a concentração de BaSO₄ for alta, a barita pode servir como fonte de sulfato para as bactérias redutoras de sulfatos a sulfetos e ocorrer a liberação do Ba para o ecossistema (Phillips *et al.* 2001, Ulrich *et al.* 2003, Lu *et al.* 2019).

Segundo Taconi *et al.* (2008), há uma significativa produção de metano em um sistema com pH variando de 4,0 – 5,3. Nessas condições os metais são liberados para o meio ambiente.

O Ba está incluído na lista de substâncias perigosas pela Agência de Substâncias tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR 2010), sendo também regulamentado pela legislação ambiental de diversos países quanto aos valores orientadores para qualidade do solo.

Contudo, o valor de TEL para Ba não está disponível para Buchman (2008).

6.5.7 Vanádio (V)

Os teores de V encontrados nos sedimentos coletados nos estaleiros, variando entre $22,0 \pm 8,5 \text{ mg kg}^{-1}$ no estaleiro IS a $33,0 \pm 7,2 \text{ mg kg}^{-1}$ no estaleiro ABSS, foram superiores aqueles observados nos sedimentos pertencentes a estação controle (CS: $11,5 \pm 3,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Contudo, a estação de fontes antropogênicas difusas (DASS), apresentou concentrações de V muito mais altas que as encontradas nos estaleiros (Fig. 12). Essa alta concentração encontrada no Canal do Una, pode ter relação as atividades do terminal de Miramar, local próximo à estação DASS e que ocorre intensa movimentação de combustíveis (Santos *et al.* 2018). Mesmo assim o V apresenta concentrações consideráveis nos sedimentos que estão sob influência das atividades de estaleiros.

Apesar de V ter como fonte eventual as ligas de aço derivadas da decomposição da estrutura da embarcação em estaleiros, as concentrações do V nos sedimentos ficaram abaixo do valor de $50,0 \text{ mg kg}^{-1}$ considerado como um limite abaixo do qual não existem efeitos danosos aos organismos sugeridos por Buchman (2008) e ($57,0 \text{ mg kg}^{-1}$ sugerido pela EPA (2021). No entanto, os valores de V do na estação DASS que provavelmente recebe derivados de petróleo ultrapassaram em torno de 2 vezes os valores limites sugeridos.

De acordo com Garcia *et al.* (2010) e Pereira *et al.* (2018), altas concentrações de V são encontradas em locais sob influência de derivados de petróleo. Os resultados encontrados neste estudo foram, em alguns estaleiros, foram inferiores a aqueles observados no estudo de Pereira *et al.* (2018), com V de $5,34 \text{ mg kg}^{-1}$ a $56,64 \text{ mg kg}^{-1}$.

6.5.8 Lítio (Li)

O Li foi um dos metais encontrados em concentrações bastante expressivas nos sedimentos estuarinos próximos aos estaleiros, variando entre $9,3 \pm 3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ a $14,6 \pm 4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 12). Apontando este metal como um importante metal no estudo de sedimentos que estão expostos a atividades de estaleiros.

A menor concentração de Li em sedimentos que estão sob influência de atividades em estaleiros e abandono de embarcações foi observada nos sedimentos próximos ao estaleiro IS ($9,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Esse valor é mais alto que a concentração de Li encontrada nos sedimentos da estação controle (CS: $7 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e quase cinco vezes mais alta quando comparado com as concentrações de Li encontradas nos sedimentos da estação de fontes antropogênicas difusas (DASS: $3,5 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Se constatou que o Li encontrado nos sedimentos sob influência de atividades em estaleiros e abandono de embarcações tem pouquíssima participação dos sedimentos de origem litológica, e, não é um marcador de contaminação comum em esgotos domésticos *in natura*.

Os principais usos do Li sejam na forma de um concentrado mineral (espodumênio ou petalita) ou na forma de um produto químico (carbonato, hidróxido e derivados), incluem a produção de graxas especiais, a produção de anodos de baterias, a utilização em sistemas de ar condicionado e desumidificadores, produção de alumínio, vidros e polímeros (Ebensperger *et al.* 2005). Ainda de acordo com Mohr *et al.* (2012) o uso do Li tem aumentado para fazer eletrônicos e baterias em veículos.

Mil-Homens *et al.* (2013) encontraram uma concentração média de Li de $45,7 \text{ mg kg}^{-1}$ nos sedimentos contaminados por atividade industriais, domésticos e atividade de estaleiros, ao longo do estuário Rio Minho, na divisa entre Portugal e Espanha.

Robinson *et al.* (2018) alertam sobre o crescente uso de Li nas indústrias e no cotidiano das pessoas. O autor ainda relata que este metal pode facilmente bioacumular em águas subterrâneas e plantas, e seus efeitos em longo prazo são desconhecidos. De acordo Shahzad *et al.* (2017) este elemento é biologicamente importante em baixas concentrações.

A maior concentração média do Li foi de $14,6 \text{ mg kg}^{-1}$. E foi encontrada nos sedimentos do estaleiro MRS. O estaleiro possui muitas embarcações docadas sendo montadas e pintadas. Esse Li pode estar relacionado com a produção do Al, e quando os cascos são lixados, essas partículas acabam se depositando nos sedimentos nas margens do rio.

Não está disponível um valor de referência de Li em sedimentos para a manutenção da vida aquática.

6.5.9 Ferro (Fe)

As concentrações médias de Fe nos sedimentos dos cinco estaleiros, com $1,9\pm 0,2$ % a $2,6\pm 1,0$ %, são muito superiores às encontradas na estação de controle (CS), com $0,5\pm 0,3$ %, sugerindo aporte antrópico (Fig. 12). A maior concentração média de Fe nos sedimentos entre os 5 estaleiros, com $2,6\pm 1,0$ %, foi encontrada nos sedimentos próximos ao estaleiro ABSS, pH acima de 6, pode ter conduzido a complexação do Fe em sedimento. E isso pode ter favorecido o enriquecimento de outros metais, tais como: Cu, Zn, Pb e Ba (Fig. 11). Isso fica mais claro nos sedimentos que foram coletados em frente ao estaleiro ABSS.

As concentrações médias de Fe dos sedimentos coletados nos estaleiros são levemente mais altas que a concentração média encontrada na estação de fonte antropogênica difusa (DASS) (Fig. 12).

O enriquecimento por Fe nos sedimentos próximos aos estaleiros possivelmente tem como origem as tintas anti-incrustantes e o desgaste do casco metálico das embarcações abandonadas (Tabela 8). A maior concentração individual de Fe (3,9 %) foi encontrada na amostra do 2º campo, sedimentos estes que foram coletados próximos ao estaleiro ABSS, mas mesmo assim, ficou bem abaixo do valor de TEL (18,8 %) para *H. azteca* (Buchman 2008).

A concentração *background* de Fe sugeridos pelos autores Oliveira *et al.* (2015) e de $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$ % a 3,2 %. Concentrações estas mais altas em relação as concentrações de Fe encontrados nos sedimentos coletados nas proximidades dos estaleiros. Contudo, Oliveira *et al.* (2015) fizeram extração total para o Fe, em suas amostras.

A presença deste metal em sedimentos pode ser considerada preocupante, já que ele pode provocar o enriquecimento de outros metais mais tóxicos para o meio ambiente. O Fe pode induzir a oxidação deste metal nos sedimentos mais superficiais (Sevcikova *et al.* 2011). Podendo assim esgotar o oxigênio dissolvido na água intersticial, afetando os organismos bentônicos.

6.5.10 Alumínio (Al)

Nos sedimentos próximos aos estaleiros, obtiveram concentrações médias de Al, entre $0,8 \pm 0,4\%$ a $1,3 \pm 0,7\%$.

A concentração média do Al constatada na estação de controle (CS) foi de $0,3 \pm 0,2\%$. O que mostra que os estaleiros apresentam maiores concentrações de Al no sedimento, o que pode indicar um enriquecimento de Al de origem antropogênica, causados pelas atividades nos estaleiros e abandono de embarcações.

As concentrações Al encontradas nos sedimentos da estação DASS, também de origem antropogênica e proveniente de efluentes municipais *in natura*, apresentaram concentrações semelhantes em relação as concentrações de Al encontrados nos sedimentos dos coletados nas proximidades dos estaleiros (Fig. 12).

No entanto, os autores Oliveira *et al.* (2015) sugeriram valores de *background* para o Al, de 4,3% a 4,9%. Valores muito superiores aos que foram encontrados nos sedimentos coletados nas proximidades dos estaleiros. Mas, é necessário considerar, que Oliveira *et al.* (2015) fizeram extração total do Al em suas amostras de sedimento.

A maior concentração média de Al ocorreu no estaleiro MRS. O Al presente nos sedimentos próximo deste estaleiro pode ter como origem as tintas anti-incrustantes. Outra possibilidade é o fato do estaleiro MRS, ter como principal atividade a montagem e construção de embarcações. O Al pode ter vindo do lixamento dessas embarcações.

Os sedimentos que obtiveram as maiores concentrações de Al foram no estaleiro MRS. A amostra do 3º campo foi de 2,32%, valor este, que se aproximou do valor de TEL para o anfípode *H. azteca* (2,55%) (Buchman 2008). No entanto, todas as concentrações médias de Al foram inferiores ao valor de TEL para o anfípode *H. azteca* (Buchman 2008).

Os resultados de Al presentes nos sedimentos que estavam sob influência de atividades de estaleiros deste trabalho comparados com os resultados obtidos pelos autores Pereira *et al.* (2017), estaleiros de Rio Grande – RS, teve similaridades. Mas, em alguns estaleiros de Rio Grande - RS as concentrações de Al chegaram a ser até 5 vezes maiores em relação a maior concentração média deste presente trabalho.

6.6 COMPARAÇÃO DOS METAIS EM SEDIMENTOS DOS ESTALEIROS DO BRASIL E DO MUNDO

As concentrações dos metais encontradas nos sedimentos sob influência de atividades em estaleiros e abandono de embarcações, deste estudo, foram comparadas com estudos de outros autores, Tabela 10.

Pereira *et al.* (2017) em seus estudos sobre o conteúdo de metais (Pb, Ni, V e Al) em sedimentos estuarinos do Estaleiro Santos, encontraram concentrações bem semelhantes daquelas observadas nos estaleiros de Belém. Pereira *et al.* (2017) coletaram os primeiros 5 cm de sedimento de fundo e usaram uma fração granulométrica diferente deste trabalho ($< 1000 \mu\text{m}$). A digestão ácida foi parecida com o presente estudo.

O estaleiro do Porto de Gênova, Itália, foi estudado por Cutroneo *et al.* (2017). Pertence a uma área portuária total de cerca de $7 \times 10^6 \text{ m}^2$ e 47 km de costa, com capacidade de comportar $51,3 \times 10^2$ toneladas, peso total de contêineres. Os autores usaram a mesma fração de sedimentos deste presente trabalho, mesmo método de extração. Os sedimentos do estaleiro do Porto Genova apresentaram concentrações bem mais altas para o Pb, Ni e Cr em relação ao estaleiro ABSS, local onde foram encontradas as maiores concentrações metálicas no presente trabalho. Entretanto, as concentrações de Cu, Zn, V, Al e Fe foram bem semelhantes.

Tabela 10- Dados comparativos dos metais presentes em sedimentos sob influência de atividades em estaleiros, do presente estudo com os estaleiros do Brasil e do Mundo. Os metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, V estão em mg kg⁻¹ e Al e Fe em %.

Local	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	V	Fe	Al	Referência
Estaleiro AS	15 – 31	51 – 74	19 – 47	11 – 13	18 – 27	17 – 37	1,7 – 2,1	0,6 – 1,7	Presente Estudo
Estaleiro IS	6 – 57	25 – 77	9 – 25	7 – 12	15 – 24	14 – 31	1,2 – 2,3	0,3 – 1,3	
Estaleiro ABSS	15 – 70	54 – 119	17 – 36	11 -13	22 – 34	25 – 39	1,3 – 3,9	0,6 – 1,3	
Estaleiro MRS	11 – 18	20 – 63	13 – 19	9 – 16	18 – 33	21 – 48	1,5 – 2,3	0,7 – 2,3	
Estaleiro MS	21 – 33	75 – 81	17 – 25	12 – 15	23 – 30	24 – 36	1,4 – 2,3	0,7 – 1,4	
Ilha da Barra (CS)	3 – 7	4 – 31	3 – 12	1 – 12	3 – 15	3 – 14	0,02 – 0,9	0,02 – 0,6	
Canal do Una (DASS)	13 – 14	35 – 59	12 – 14	7 - 9	14 - 82	11 – 181	1 - 2	0,3 – 1,8	
Estaleiro de Santos ^a	-	-	2,23 – 21,3	5,2 – 8,7	-	5,3 – 29,8	-	1,6 – 2,7	Pereira <i>et al.</i> (2017)
Porto de Genova, Italia ^b	57,1	134,2	109,5	31,3	93,9	30	1,8	0,8	Cutroneo <i>et al.</i> (2017)
Baia de Yongho, Coreia do Sul ^a	35 – 1.479	145–1.727	39 - 134	9 - 31	38 - 312	31 - 81	3,6 – 6,8	-	Choi <i>et al.</i> (2014)
Lago de Malaren, Suécia ^c	1.000-50.000	76-12.632	10-1.080	-	-	-	-	-	Lagerstrom <i>et al</i> (2016)
Alang-Sosiya, Índia ^d	312,87	1.483	262,54	221,50	312,77	-	16,21	12,04	Reddy <i>et al</i> (2004)
Baia Elefsis, Grecia ^a	493-2.480	5.521-6.047	869-1.147	-	259-697	-	-	-	Pantazidou <i>et al.</i> (2007)

^aatividades em estaleiros / ^batividades industrial e de estaleiros, resíduos urbanos municipal / ^cestaleiros recreacionais / ^ddemolição de embarcações.

O estaleiro de Yongho Bay, Coreia do Sul foi estudado por Choi *et al.* (2014). É um estaleiro que faz reparos, manutenção e troca de pintura, com atividade a mais de 50 anos. Na Tabela 10, observa-se que praticamente todos os metais do presente estudo estão em concentrações bem inferiores. Os autores trabalharam com amostras dos primeiros 10 a 20 cm de sedimento, com a mesma fração, mas com o uso da digestão total em suas amostras.

Os dois estaleiros do Maralen Lake, Suécia, operam com embarcações recreativas. Os estaleiros atuam desde o ano de 1964, um tem área de 3.700 m² e pode comportar até 50 embarcações e o outro tem uma área de 30.000 m² e pode comportar até 400 embarcações (Lagerstrom *et al.* 2016). As concentrações dos metais estudados pelo presente estudo quando comparados com o estudo de Lagerstrom *et al.* (2016), são insignificantes. Lagerstrom *et al.* (2016) analisaram a amostra total de sedimentos por fluorescência de raio X.

Reddy *et al.* (2004) estudaram a área de reciclagem de navios de Alang-Sosiya, Índia. Para o estudo foram coletados os primeiros 5 cm de sedimentos de fundo, e deles foram utilizados a fração fina de sedimentos. Foi utilizada a digestão total em suas amostras e os resultados indicaram níveis muito mais altos para todos os metais comparados com o deste estudo (Tab. 10). Deve-se destacar aqui, que Alang-Sosiya e a maior área de desmonte de navios do mundo.

Pantazidou *et al.* (2007), estudaram dois estaleiros em Baía de Elefsis, Grécia. As análises foram realizadas em amostra total, com digestão ácida parcial. As concentrações observadas foram muito mais elevadas para todos os metais estudados se comparadas a este presente trabalho (Tab. 10).

6.7 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS DOS SEDIMENTOS EM CONTATO COM AS EMBARCAÇÕES ABANDONADAS (ABSS1 e MS1)

A avaliação das concentrações de metais nos sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas é importante para identificar se a embarcação abandonada está contribuindo com algum contaminante e o quanto ele está contribuindo.

Nos sedimentos coletados no estaleiro ABSS que estavam em contato com o casco da embarcação para a maioria dos metais apresentaram concentrações um pouco mais baixas em relação as concentrações de metais contidos nos sedimentos que foram coletados na frente do estaleiro, exceto para o Ba, Fe e Al (Fig. 13).

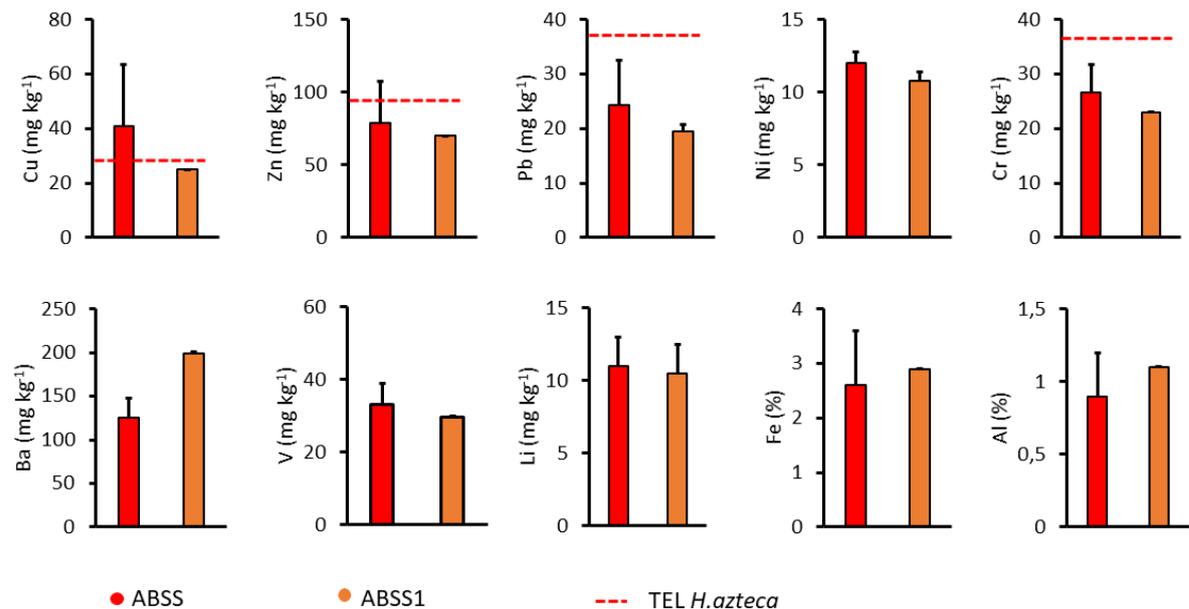


Figura 13- Concentrações médias de Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li (mg kg⁻¹±desvio padrão), Fe e Al (%±desvio padrão) contidos nos sedimentos coletados na frente do estaleiro ABSS, comparados aos metais dos sedimentos que estavam em contato direto com o casco das embarcações abandonadas, ABSS1. Linha tracejada representa o valor de TEL para o anfípode *H. azteca*.

Entretanto, apesar que a maioria dos metais dos sedimentos que foram coletados na frente do estaleiro, estivessem com concentrações um pouco mais altas, tais como, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, V e Li. O teste *Wilcoxon* mostrou que todas as concentrações metálicas de ambos sedimentos, não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$).

Em relação aos valores de referência toxicológicos para o anfípode, os sedimentos que estavam em contato com o casco da embarcação abandonada do estaleiro ABSS, não apresentaram nenhuma concentração metálica em desacordo.

Os metais nos sedimentos coletados no estaleiro MS, e que estavam em contato com o casco da embarcação abandonada, tiveram um comportamento oposto que aconteceu com os sedimentos que estavam em contato com a embarcação abandonada do estaleiro ABSS, sendo que a maioria dos metais que pertenciam aos sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas do estaleiro MS, obtiveram concentrações um pouco mais altas em relação aos sedimentos coletados na frente deste estaleiro. Os metais que se destacaram foram: Cu, Zn, Cr, Ba, V, Fe e Al (Fig. 14).

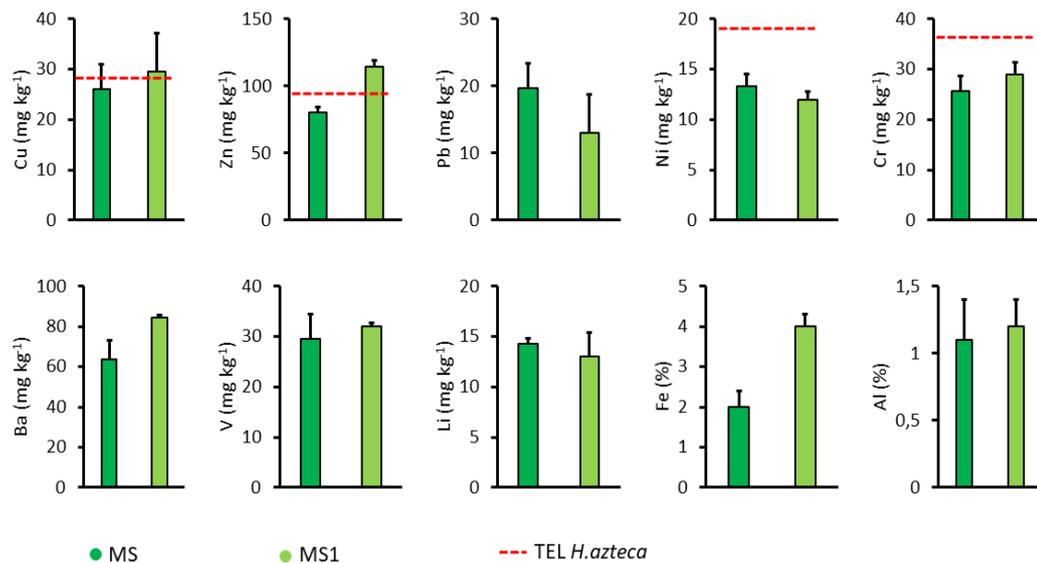


Figura 14- Concentrações médias de Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V, Li (mg kg⁻¹±desvio padrão), Fe e Al (%±desvio padrão) contidos nos sedimentos coletados na frente do estaleiro MS, comparados aos metais dos sedimentos que estavam em contato direto com o casco das embarcações abandonadas, MS1. Linha tracejada representa o valor de TEL para o anfípode *H. azteca*.

Apesar, destes metais dos sedimentos de contato com a embarcação abandonada, se encontrarem em concentrações um pouco maiores em relação aos sedimentos que foram coletados na frente do estaleiro, não apresentavam diferenças significativas em suas concentrações ($p > 0,05$).

Os sedimentos que estavam em contato com a embarcação abandonada do estaleiro MS em relação a qualidade dos sedimentos, no geral apresentaram concentrações médias abaixo do limite de TEL, para o anfípode. Somente as médias Cu e de Zn, ultrapassaram esse valor de referência (Fig. 14).

O estaleiro ABSS, apesar de ter muitas embarcações abandonadas, a grande maioria das embarcações deste estaleiro, estavam mais bem conservadas, quando comparado com a embarcação abandonada do estaleiro MS. Por isso, que as concentrações dos metais encontrados nos sedimentos coletados na frente do estaleiro ABSS, obtiveram concentrações superiores em relação com os sedimentos que foram coletados nas adjacências de contato da embarcação abandonada deste estaleiro. O estaleiro ABSS tem como uma de suas atividades principais o desmonte de embarcações e aproveitamento das mesmas, não dando muito tempo para que as embarcações se deteriore e passem a ser uma fonte de contaminação por metais para o sedimento.

O estaleiro MS tem em suas dependências uma empresa pesqueira, logo as principais atividades deste estaleiro estão relacionadas apenas a manutenção das embarcações, limpeza e pintura. As embarcações abandonadas que ficam ao redor deste estaleiro, são embarcações que não são mais úteis a empresa e que realmente foram abandonadas e que se deterioram com o tempo. Por isso a maioria dos metais contidos nos sedimentos que estavam em contato com a embarcação abandonada apresentaram maiores concentrações (Fig. 14).

Este estudo mostrou que embarcações mais deterioradas são as que mais contribui com metais para o meio ambiente. E mostrou também que os metais que majoritariamente compõem os pigmentos e os cascos das embarcações abandonadas, os metais Ba, Fe e Al. Independentemente do estado de conservação da embarcação, contribui na contaminação dos sedimentos adjacentes (Fig. 13 e 14).

6.8 CORRELAÇÃO ENTRE OS METAIS, pH DA ÁGUA INTRESTICIAL E COT NO SEDIMENTO.

A matriz de correlação é uma ferramenta estatística que pode relacionar os elementos individualmente por pares, indicando a sua relação. Em um estudo sobre contaminação de sedimentos por metais, pode indicar a proveniência desses metais.

A relação entre os metais investigados no sedimento dos estaleiros indicou uma forte correlação positiva entre Cu e Zn ($r = 0,8$; $p < 0,05$) (Tabela 11), principais metais que compõem as tintas anti-incrustantes como está apresentado na Tabela 8 e também relatado no trabalho Costa *et al.* (2016).

Tabela 11- Matriz de Correlação *Spearman* entre metais e parâmetros ambientais. Em **negrito** são as correlações moderadas, fortes ou muito fortes positivas e sublinhado as correlações moderadas à fortes negativas.

	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Li	Fe	Al	pH
Zn	0,80										
Pb	0,35	0,41									
Ni	0,11	0,26	-0,21								
Cr	0,51	0,57	0,02	0,74							
Ba	0,30	0,21	0,15	0,61	0,71						
V	0,34	0,28	-0,18	0,71	0,91	0,72					
Li	0,03	0,02	<u>-0,47</u>	0,85	0,48	0,34	0,58				
Fe	0,22	0,43	0,43	0,08	0,19	0,14	0	-0,10			
Al	-0,04	-0,08	<u>-0,51</u>	0,79	0,54	0,41	0,69	0,82	-0,38		
pH	0,31	0,02	0,40	0,29	0,23	0,61	0,21	0,13	0,05	0,18	
COT	<u>-0,56</u>	<u>-0,43</u>	<u>-0,77</u>	0,35	0,16	-0,02	0,38	0,45	-0,38	0,64	-0,35

Costa *et al.* (2016) e Lagerstrom *et al.* (2016) assim como este trabalho, encontraram uma forte correlação positiva entre o Cu e o Zn, e atribuíram esta correlação ao mesmo tipo de contaminante, as tintas anti-incrustantes.

O Zn também se correlaciona moderadamente com o Pb, Cr e Fe ($r = 0,41$, $r = 0,57$ e $r = 0,43$; $p < 0,05$, respectivamente). Todos esses metais compõem as tintas anti-incrustantes ou outros pigmentos que são aplicados no casco.

Além do Zn, o Pb obteve uma correlação moderada positiva com Fe ($r = 0,43$; $p < 0,05$), o que pode ter relação com o uso do zarcão nos cascos das embarcações.

O Ni se correlacionou fortemente positivo com Cr, V, Li e Al, $r = 0,74$; $r = 0,71$; $r = 0,85$ e $r = 0,79$; $p < 0,05$, respectivamente. O Ni além de compor as tintas, também é um metal presente em ligas metálicas, talvez por isso correlacionou-se fortemente positivo com Cr, V e Al. A presença do Ni, Cr, V e Al é visível na composição dos cascos das embarcações (Tab. 8).

O Ni também se correlacionou fortemente positivo com o Li, esse fato pode estar relacionado com a produção primária de Al que faz uso de carbonado de Li, e que serve para diminuir o custo de energia da produção (Ebensperger *et al.* 2005). O Ni pode formar ligas metálicas com o Al, e o Li é usado na produção de Al. Podendo ter a mesma origem, fragmentos provenientes do lixamento de embarcações metálicas ou decomposição das mesmas.

O Cr correlacionou-se muito fortemente positivo com V ($r = 0,91$; $p < 0,05$) e fortemente positivo com Ni e Ba ($r = 0,74$, $r = 0,71$; $p < 0,05$, respectivamente) e moderadamente positivo com o Cu, Zn, Li e Al ($r = 0,51$ e $r = 0,57$; $p < 0,05$, respectivamente). A correlação positiva muito forte do Cr com o V pode ter relação com a contaminação originada pela decomposição dos cascos das embarcações que são abandonadas. Assim como o Ni, V e Al, o Cr também é um dos constituintes que compõem os cascos das embarcações. Além de compor os cascos, o Ni, Cr e Al, também fazem parte da composição das tintas. E por isso o Cr correlacionou-se também com o Cu e Zn. Como o Li tem relação com a produção de Al, por isso correlacionou-se com Cr.

A correlação do Cr com Ba possivelmente tem relação com o uso de carga mineral, pigmento de reforço para proteção dos cascos. O Cr também se correlacionou com o Cu e Zn, essa relação pode ter relação com a contaminação do sedimento por tintas anti-incrustantes.

O Ba teve uma correlação forte positiva com V ($r = 0,72$; $p < 0,05$) e uma correlação moderada com o Al ($r = 0,41$; $p < 0,05$). O Ba correlacionou-se tanto com os elementos que compõem as tintas, como também com elementos que compõem o casco das embarcações. Isso pode ser explicado, pois, na maioria dos estaleiros estudados há várias embarcações abandonadas sendo deterioradas pelas intempéries ambientais que decompõem constantemente os revestimentos dos cascos e os próprios cascos. O Ba assim como o Fe e Al são os únicos metais que independentemente do estado de conservação das embarcações abandonadas são transferidos para o sedimento.

O V também se correlacionou moderadamente positivo com o Li e Al ($r = 0,58$ e $r = 0,69$ $p < 0,05$). O V correlacionou-se com muitos elementos que compõem os cascos das embarcações abandonadas.

Além do Ni, Cr, Ba e V, o Al obteve uma correlação forte positiva com o Li ($r = 0,82$; $p < 0,05$). Que pode ter relação com a produção do Al. De acordo com o Ebensperger *et al.* (2005) na produção primária do Al usa-se o carbonato de Li. Neste trabalho o Li se correlacionou mais fortemente positivo com o Ni e Al. O Ni pode pertencer a alguma liga metálica, junto com o Al, e por isso correlacionou-se fortemente com o Li.

Notou-se que o parâmetro ambiental pH da água intersticial apresentou correlações moderadas positiva para os metais Pb e Ba ($r = 0,4$ e $0,61$; $p < 0,05$, respectivamente). O aumento do pH da água intersticial pode ter favorecido a associação desses metais ao sedimento fino. Principalmente no que foi observado nos sedimentos do estaleiro ABSS, ponto mais próximo da influência do oceano.

O carbono orgânico total (COT) só se correlacionou de forma moderada e positivamente com Li e Al com $r = 0,45$ e $r = 0,64$; $p < 0,05$, respectivamente. Mas correlacionou-se fortemente, mas negativamente com o Pb ($r = -0,77$; $p < 0,05$). Curiosamente o Pb também se correlacionou de forma moderada, mas negativamente com Li e Al ($r = -0,47$ e $r = -0,51$; $p < 0,05$, respectivamente). Isso sugere que a matéria orgânica presente nos sedimentos dos estaleiros tem maior afinidade química com o Li e Al, mas não possui afinidade com o Pb.

Assim como no trabalho de Oliveira *et al.* (2015), na margem oeste da baía do Guajará, os metais deste trabalho, no geral apresentaram nenhuma, fraca, ou até mesmo uma correlação inversa com a matéria orgânica (Tab. 11). Esse fenômeno pode ocorrer quando a matéria orgânica não possui propriedades complexantes satisfatórias de modo a fixar os metais (Lima *et al.* 2004; Oliveira *et al.* 2015). Essa deficiência desses grupos funcionais complexantes pode ser causada por restos de vegetação e detritos animais, com baixas capacidades de adsorção.

E provável que estes metais do presente estudo estejam sendo adsorvidos pelos argilominerais do sedimento, tais como: esmectita e ilita por possuírem os maiores valores de CTC (capacidade de troca catiônica).

6.9 RELAÇÃO ENTRE OS METAIS E OS ESTALEIROS (ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS)

A aplicação do teste estatístico PCA (Análise Componentes Principais) permite diferenciar geoquimicamente os elementos de origem litogênica da contribuição antropogênica.

Comparando-se os resultados das análises químicas de sedimentos dos cinco estaleiros, da estação controle e da estação de fonte antropogênica difusa, o PCA identificou que os metais Cu, Zn, Pb, Ni, Ba, Li, Fe e Al, estão mais fortemente relacionados com os sedimentos sob influência das atividades em estaleiros e abandono de embarcações (Fig. 15)

Nenhuma relação foi observada com os sedimentos coletados na estação controle (*background*), e pouca ou nenhuma relação com os sedimentos da estação de fonte antropogênica difusa, esgoto *in natura*. Somente o V teve uma relação mais expressiva com estação de fonte antropogênica difusa (Fig. 15, elipse verde). Esse teste confirma a hipótese de que as mais altas concentrações desses metais estão ligadas a uma fonte antropogênica, no caso as diversas atividades desenvolvidas nos estaleiros. O teste confirma a origem dos metais contidos nos sedimentos sob influência de atividades estaleiros que já foram estudados por todos os autores citados neste trabalho.

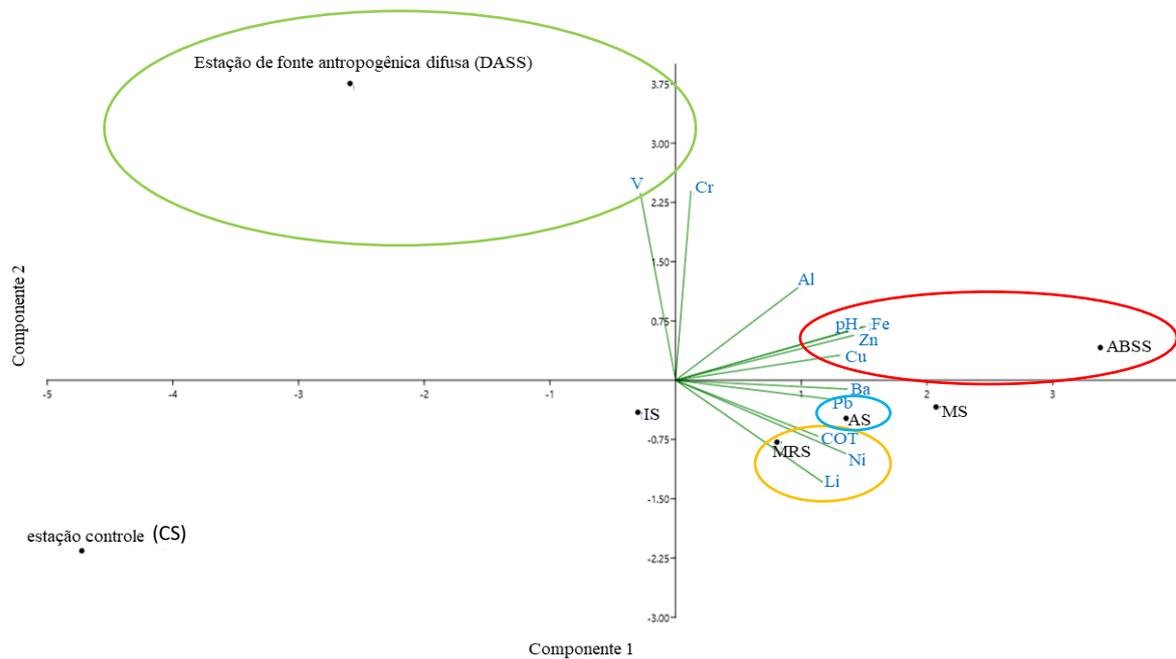


Figura 15- Análise de componentes principais que relaciona os metais e parâmetros ambientais com os estaleiros AS, IS, ABSS, MRS e MS, a estações controle (CS) e estação de fonte antropogênica difusa (DASS).

O estaleiro IS, foi o único cujos metais nos sedimentos não apresentaram relações fortes, ficando em uma situação intermediária. Esse resultado pode ter sido uma resposta referente ao local de coleta dos sedimentos, que está mais exposto a hidrodinâmica da Baía do Guajará. Impossibilitando a permanência de contaminantes naqueles sedimentos. Essa informação coincide com umas das amostras de sedimentos que apresentou alta percentagem de areia fina (Fig. 7B).

Os mais altos teores de Cu, Zn e Fe estão mais fortemente relacionados aos sedimentos do estaleiro ABSS (Fig. 15, elipse vermelho). O Cu e Zn, elementos que compõem as tintas anti-incrustantes e o Fe que constituem o casco das embarcações abandonadas. O Fe pode também ter relação com as composições das tintas. Essa forte relação desses metais com o estaleiro é uma resposta das condições ambientais daquele local, tais como, provável menor hidrodinâmica por causa do número de embarcações, maior tempo de residência das águas, teor significativo de argilas e pH favorável. E o teor de Fe pode ter facilitado ainda mais no aprisionamento do Cu e Zn no sedimento do estaleiro ABSS.

As altas concentrações de Pb estão mais fortemente relacionados aos sedimentos coletados no estaleiro AS (Fig. 15, elipse azul). O Pb apontado pelo teste PCA no estaleiro AS, possivelmente tem relação com o uso do zarcão, que foi reportado o seu uso por um dos funcionários deste estaleiro.

Os mais altos valores de Ni e Li estão mais fortemente relacionados aos sedimentos do estaleiro MRS, principalmente o Li. Este estaleiro tem como principais atividades a construção e montagem de embarcações, e é possível que assim que lixam a embarcação parte desses fragmentos tem como destino os sedimentos das proximidades desse estaleiro. Esses fragmentos podem conter concentrações significativas de Ni e Li. Ambos os metais obtiveram as mais altas concentrações médias no estaleiro MRS (Fig. 12).

O teste estatístico também mostrou que o maior valor de pH está mais relacionado a água intersticial do estaleiro ABSS (Fig. 15, elipse vermelha). O maior valor de pH da água intersticial pode ser devido a sua maior proximidade com a Baía do Marajó, este que sofre influência marinha. Esse maior valor de pH pode ter influenciado nas mais altas concentrações dos metais relacionados a este estaleiro (Fig. 15, elipse vermelha).

O carbono orgânico total (COT) teve maior relação com o estaleiro MRS (Fig. 15, elipse amarela). Este estaleiro dentre as estações de coleta desse presente estudo, é que fica mais a montante do rio que é cercado por bosques, fonte de matéria orgânica. O estaleiro MRS foi aquele que obteve a concentração média de Li mais elevada. Este metal mostrou ter uma maior afinidade com os sedimentos ricos em matéria orgânica dessa região, como mostrou a matriz de correlação (Tab. 11) e isso fica retratado na Figura 15, elipse amarela.

6.10 ÍNDICES DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)

O índice de geoacumulação permite avaliar o nível de contaminação dos sedimentos com base ao *background* da área estudada.

Os valores do índice de geoacumulação (Igeo) (Muller 1969) dos metais Cu, Zn, Ba, Fe, e Al nos locais estudados mostram uma contribuição antropogênica classificando a maioria dos estaleiros como já estando numa situação entre não poluídos a moderadamente poluídos para um ou mais metais estudados neste trabalho (Tab. 12). Contudo, o Cu presente nos sedimentos do estaleiro MS e o Ba e Fe presentes nos sedimentos do estaleiro ABSS, por aproximação do valor 2, estão muito mais próximos de um ambiente moderadamente poluído.

O Cu foi o metal que obteve o maior valor de IGeo nos sedimentos dos estaleiros IS e ABSS, com índices de 2,0 e 2,5, respectivamente. Estes locais de acordo com o IGeo (Müller 1969) podem ser considerados como ambientes moderadamente poluídos para o metal.

Tabela 12- Índice de Geoacumulação (IGeo) do sedimento superficial do estuário Guajarino sob influência das atividades dos estaleiros de Belém. Os valores em *sublinhados* foram classificados como não poluídos até moderadamente poluídos e os valores em **negrito** foram classificados como moderadamente poluídos.

Estaleiros	IGeo									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Li	Fe	Al
AS	<u>1,5</u>	<u>1,2</u>	0,7	-0,2	0,5	0,7	0,4	0,1	<u>1,1</u>	<u>1,0</u>
IS	2,0	<u>1,0</u>	0,0	-0,4	0,4	0,3	0,3	-0,1	0,9	0,7
ABSS	2,5	<u>1,5</u>	0,4	-0,1	0,8	<u>1,6</u>	0,9	0,1	<u>1,6</u>	0,9
MRS	0,9	0,6	-0,1	-0,1	0,6	0,5	0,8	0,5	<u>1,2</u>	<u>1,4</u>
MS	<u>1,9</u>	<u>1,5</u>	0,1	-0,0	0,8	0,6	0,7	0,5	<u>1,2</u>	<u>1,2</u>

A classificação gerada pelo IGeo com respeito aos estaleiros IS e ABSS, corrobora os resultados sobre as concentrações médias de Cu encontradas em sedimento. Esses valores indicam um ambiente contaminado, quando comparados com a referência *Screening concentrations for inorganic metals contaminants* em ecossistemas de água doce (Buchman 2008).

7 CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que os estaleiros onde as embarcações são abandonadas foram os locais onde ficou mais evidente a contaminação dos sedimentos por metais.

Os fragmentos de tinta e fragmentos dos cascos das embarcações abandonadas mostraram altas concentrações de $Fe > Ba > Zn > Cu > Al > Pb > Cr > Ni$. Portanto, esses elementos podem ser usados como indicadores de contaminação dos sedimentos causados pela manutenção das embarcações, construção de cascos de aço, mas principalmente o abandono das mesmas.

O estaleiro ABSS mostra sinais de contaminação nos sedimentos por Cu, apresentando concentração média acima do *Threshold Effect Level* (TEL) para o anfípode *Hyaella azteca*.

Apesar das médias de Zn, Pb, Cr e Ni, em todos os estaleiros, sempre apareceram abaixo de TEL, mesmo assim, em algumas amostras esses metais ultrapassaram esse limiar, deixando claro, a perturbação ambiental por atividades em estaleiros e abandono de embarcações.

Notou-se que a presença de Fe e o pH tiveram uma participação fundamental para o enriquecimento por metais no sedimento sob influência de atividades de estaleiros e ao abandono de embarcações. Isso ficou mais evidente no estaleiro ABSS.

Em uma comparação espacial dos sedimentos coletados em frente aos estaleiros ABSS e MS com os sedimentos que estavam em contato com os cascos das embarcações abandonadas, foi possível notar diferenças nas concentrações, essas diferenças estavam relacionadas com o estado de preservação da embarcação. Sendo que as embarcações abandonadas mais deterioradas mostraram que são fontes de contaminação aos sedimentos adjacentes. Contudo, o teste estatístico *Wilcoxon* indicou que os sedimentos que foram coletados em frentes aos estaleiros com os sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas, não apresentaram diferenças significativas.

Os metais Ba, Fe e Al, independentemente do estado de conservação da embarcação abandonada sempre são liberados para o sedimento adjacente.

A matriz de correlação sugere que os metais deste estudo estão relacionados com o mesmo tipo de contaminante, as tintas anti-incrustantes e os cascos das embarcações abandonadas.

O carbono orgânico total (COT) não teve correlação alguma com os metais do presente estudo, exceto para o Li e Al. É possível que a matéria orgânica presente nos sedimentos sob influência das atividades de estaleiros e abandono de embarcações não possui propriedades complexantes satisfatórias, de modo a fixar a maioria desses metais.

E provável que os metais deste presente estudo estejam sendo adsorvidos pelos argilominerais do sedimento, tais como: a esmectita e illita por possuírem as maiores capacidades de troca catiônica.

O teste estatístico PCA identificou que a maioria dos metais Cu, Zn, Pb, Ni, Ba, Li, Fe e Al estão mais fortemente relacionados com os sedimentos sob influência das atividades de estaleiros e abandono de embarcações. Nenhuma relação foi observada com os sedimentos coletados na estação controle (*background*) e pouca ou nenhuma relação com os sedimentos coletados na estação de fonte antropogênica difusa (esgoto *in natura*).

O PCA ainda mostrou que os maiores valores de pH, ocorreram no estaleiro ABSS, e por isso muitos metais, como por exemplo o Cu, Zn, Ba e Fe, teriam uma tendência de se acumular nos sedimentos deste estaleiro.

O enriquecimento de metais com base no índice calculados pelo Igeo mostrou que os estaleiros IS e ABSS já podem ser considerados moderadamente poluídos pelo Cu. E todos os estaleiros foram considerados um ambiente que apresenta alguma perturbação antropogênica ou mesmo o início de um ambiente moderadamente poluído pelos metais Cu, Zn, Fe, Ba e Al.

A ordem de enriquecimento dos teores metálicos nos sedimentos sob influência de atividades em estaleiros e abandono de embarcações foram: Fe, Al, Ba, Zn, Cu, Pb, Cr e Ni. Essa ordem de enriquecimento está de acordo com os metais encontrados na composição de tintas e fragmentos metálicos em cascos de navios abandonados (Fe > Ba > Zn > Cu > Al > Pb > Cr > Ni).

De acordo com as *Screening concentrations for inorganic metals contaminants* em ecossistemas de água doce (Buchman 2008) e com o índice de geoacumulação (Muller 1969), o estaleiro ABSS pode ser considerado moderadamente poluído e que pode afetar o organismo anfípode por Cu.

Estudos de estaleiros devem considerar a composição das tintas anti-incrustantes utilizadas na região, composição do casco do navio, seu estado de conservação, as atividades do estaleiro e o seu tempo de operação para melhor compreender a contaminação específica dessas áreas. Alguns fragmentos de embarcações abandonadas analisados apresentaram altas concentrações metálicas e destacou o Pb como o elemento mais preocupante, devido a sua toxicidade e características mutagênicas. Esses resultados podem apoiar estudos adicionais de contaminação e aplicação de gerenciamento de resíduos em estaleiros em áreas de embarcações abandonadas em todo o mundo.

Novos estudos devem ser realizados para cobrir um maior número de embarcações abandonadas em uma área maior offshore. Para uma melhor visualização da diversidade da composição metálica nos fragmentos dos cascos de navios e também dos resíduos de tintas anti-incrustantes que impactam o meio ambiente. Esses fragmentos são expostos ao ecossistema aquático costeiro sem nenhum controle em todo o mundo.

REFERÊNCIAS

- Abbot A., Abel P.D., Arnold D.W., Milne A. 2000. Cost –benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach. *Science of the Total Environmental*, **258**: 5-19.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR. *List of hazardous substances*. 2010. Disponível em: [http:// www.atsdr.cdc.gov/cercla](http://www.atsdr.cdc.gov/cercla). Acesso em: fev. 2021.
- Al-Naggar Y., Khalil M.S., Ghorab M.A. 2018. Environmental pollution by heavy metals in the aquatic ecosystems of Egypt. *Open Access Journal of Toxicology*, **3**(1): 555-603.
- Alves I.C.C., El-Robrini M., Santos M.L.S., Monteiro S.M., Barbosa L.P.F., Guimaraes J.T.F. 2012. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). *Acta Amazonica*, **42**(1): 115-124.
- Amaia L., Gorka A., Alberto D.D., Nestor E., Olatz Z., David A. 2004. Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES. *Chemosphere*, **56**:1033-1041.
- American Public Health Association - APHA/AWWA/WEF. 2005. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21st ed, Washington, American Water Works Association and Water Environment Federation, 4358p.
- Bachelet G., Dauvin J.C., Sorbe J.C. 2003. An updated checklist of marine and brackish water Amphipoda (Crustacea: Pericarida) of southern Bay of Biscay (NE Atlantic). *Cahiers de Biologie Marine*, **44**(2):121–151.
- Bellinger E.G. & Benham B.R. 1978. The levels of metals in dockyard sediments with particular reference to the contributions from ship-bottom paints. *Environmental Pollution*, **15**: 71-81.
- Bevilacqua J.E., Silva I.S., Lichtig J., Masini J.C. 2009. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, **32**(1): 26-33.
- Bighiu M. A. 2017. *Use and environmental impact of antifouling paints in the Baltic Sea*. PhD thesis, Stockholm University, 44p.
- Borgmann U., Ralph K.M., Norwood W.P. 1989. Toxicity test procedures for *Hyalella azteca*, and chronic toxicity of cadmium and pentachlorophenol to *H. azteca*, *Gammarus fasciatus*, and *Daphnia magna*. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, **18**:756–764.
- Brasil. 2004. *Resolução CONAMA 344*, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, DF, 610 p.
- Brasil. 2005. *Resolução CONAMA 357*. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, DF, 2p.
- Brasil. 2012. *Resolução CONAMA 454*. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, DF, 12p.

- Boxall A.B.A., Comber S.D., Conrad A.U., Howeroft J., Zaman N. 2000. Inputs, monitoring and fate modeling of antifouling biocides in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 898-905.
- Buchman M. F. 2008. Screening quick reference tables. *In*: National Oceanic and Atmospheric Administration NOAA. *Office of Response and Restoration Division, OR&R Report 08-1*, 34 p. Seattle WA. Disponível em: <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>. Acesso em: jan. 2021.
- Burton E.D., Phillips I.R., Hawker D.W., Lamb D.T. 2005. Copper behaviour in a podsol pH-dependent sorption-desorption, sorption isotherm analysis, and aqueous speciation modelling. *Australian Journal of Soil Research*, **43**:491–501.
- Byers S., Mills E., Stewart P. 1978. Comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. *Hydrobiologia*, **58**:43-47.
- Carvalho Z. L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimento de fundo nas proximidades do Distrito de Icoaraci – PA*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 75p.
- Choi J.Y., Hong G.H., Ra K., Kim K.T., Kim K. 2014. Magnetic characteristics of sediment grains concurrently contaminated with TBT and metals near a shipyard in Busan, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **85**:679-685.
- Chlopecka A. 1996. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland. *Science of the Total Environment*, **188**: 253–262.
- Comber S.D.W. & Gunn, A.M. 1996. Heavy metals entering sewage-treatment works from domestic sources. *Water Research Centre*, **1**: 137-142.
- Correia F.W.S., Manzi A.O., Cândido L.A., Santos R.M.N., Pauliquevis T. 2007. Balanço de umidade na Amazônia e sua sensibilidade às mudanças na cobertura vegetal. *Ciência e Cultura*, **59**(3): 39-43.
- Costa L.D.F., Casartelli M.R.O., Wallner-Kersanach M. 2013. Labile copper and zinc fractions under different salinity conditions in a shipyard area in the Patos Lagoon estuary, South of Brazil. *Química Nova*, **36**(8): 1089-1095.
- Costa L.D.F. & Wallner-Kersanach M. 2013. Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**:6767-6781.
- Costa L.D.F., Mirlean N., Wasserman J.C., Wallner-Kersanach M. 2016. Variability of labile metals in estuarine sediments in areas under the influence of antifouling paints, Southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, **75**: 580.
- Cutroneo L., Carbone C., Consani S., Vagge G., Canepa G., Campello M. 2017. Environmental complexity of a port: Evidence from circulation of the water masses, and composition and contamination of bottom sediment. *Marine Pollution Bulletin*, **119**:184-194.

- Dafforn K.A., Lewis J.A., Johnston E.L. 2011. Antifouling Strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, **62**: 453-465.
- Depledge M. H., Weeks J. M., Bjerregaard P. 1994. *Heavy metals*. In: Handbook of ecotoxicology. Calow, Oxford, Blackwell Scientific, 2:79.105.
- Marinha do Brasil. 2001. Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN). *Tábua das Marés*. Disponível em: <http://www.mar.mil.br>. Acesso em: mai. 2018.
- Ebensperger A., Maxwell P., Moscoso C. 2005. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resource Policy*, **30**(3): 218 -231.
- Eklund B., Elfstrom M., Gallego I., Bengt-Erik B., Breitholtz M. 2010. Biological and chemical characterization of harbour sediments from Stockholm area. *Journal of Soils Sediments*, **10**, 127-141.
- El-Nemr A., Khaled A., El-Sikaily A. 2006. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, **118**: 89-112.
- Environmental Protection Agency – EPA. 2021. *Sediment benchmarks for aquatic life*. Disponível: <https://archive.epa.gov/emergency/bpspill/web/html/sediment-benchmarks.html>. Acesso em: jul. 2021.
- Furness R.W & Rainbow P.S. 1990. *Heavy metals in the marine environmental*. 1 st edition, CRC Press. Boca Raton, Florida, USA, 262 p.
- Garcia F.A.P., Mirlean N., Baisch P. R. 2010. Marcadores metálicos como avaliação do impacto crônico de emissões petroquímicas em zona urbana. *Química Nova*, **33**(3):716-720.
- Gerringa L. J. A., Hummel H. Moerdijk-Poortvliet T. C. W. 1998. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. *Journal of Sea Research*, **40**: 193–203.
- Gomes C.F. 1988. *Argilas: O que são e para que servem*. Calouste Gulbenkian, Lisboa. 205p.
- Hawkes H. E. & Webb J.S. 1963. Geochemistry in mineral exploration. *Soil Science*, **95**(4): 283.
- Holanda N. S. 2010. *Comportamento de metais pesados e nutrientes nos sedimentos de fundo da baía do Guajará e baía do Marajó*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 103 p.
- Honeyman B. D. & Santschi P. H. 1988. Metals in aquatic systems. *Environmental Science Technology*, **22**: 862-971.

Horton T., Lowry J.K., Broyer, C. de, Bellan-Santini D., Coleman C.O., Daneliya M., Dauvin J.C., Fišer C., Gasca R., Grabowski M., Guerra-García J. M., Hendrycks E., Holsinger J., Hughes L., Jaime D., Jazdzewski K., Just J., Kamaltynov R. M., Kim Y.H., King R., Krapp-Schickel T., LeCroy S., Lörz A.N., Senna A.R., Serejo C., Sket B., Tandberg A.H., Thomas J., Thurston M., Vader W., Väinölä R., Vonk R., White K., Zeidler W. 2016. *World amphipoda database*. Disponível em: <https://www.marinespecies.org/amphipoda>. Acesso em: jan. 2021.

Instituto Nacional de Meteorologia - INMET. 2018. *Índice pluviométrico*. Disponível em <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>. Acesso em: mai. 2018.

International Marine Organization - IMO. 2001. *International Conference on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships*. Adoption of the Final Act of the Conference and Any Instruments, Recommendations and Resolutions Resulting from the Work of the Conference, 18 October 2001. IMO Headquarters, London, UK. Disponível em: <http://www.imo.org/>. Acesso em: nov. 2020.

Lagerstrom M, Norling M, Eklund B. 2016. Metal contamination at recreational boatyards linked to the use of antifouling paints—investigation of soil and sediment with a field portable XRF. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**:10146–1015.

Lee M., Bae W., Chung J., Jung H., Shim H. 2008. Seasonal and spatial characteristics of seawater and sediment at Youngil bay, Southeast Coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **57**: 325-334.

Leeuwen H.P.V., Town R.M., Buffle J., Cleven R.F.M.J., Davison W., Puy J., Riemsdijk, W.H van., Sigg L. 2005. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic system. *Environmental Science and Technology*, **22**: 8545-8556.

Lima R. R. 1956. A agricultura na várzea do estuário do Amazonas. *Boletim Técnico do Instituto Agronomia do Norte*, **33**:164. Belém.

Lima E.A.R., Siqueira G.W., Lima W.N., Mendes A.S. 2004. Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Geochimica Brasiliensis*. **18**(1): 46-53.

Lima M.W., Santos M.L.S., Faial K.C.F., Freitas E.S., Lima M.O., Pereira J.A.R., Cunha I.P.R.T. Heavy metals in the bottom sediments of the Furo of Laura estuary, Eastern Amazon, Brazil. 2017. *Marine Pollution Bulletin*, **118**:403–406.

Instituto de Desenvolvimento Economico-Social do Pará - IDESP. 1989. *A pesca no Pará: a sócio-economia da fauna acompanhante do camarão na Costa Norte do Brasil e a comercialização da pesca artesanal em Belém, Vigia e Bragança*. Belém. 116p.

Lu Q., Xu X., Liang L., Xu Z., Shang L., Guo D.X., Qiu G. 2019. Barium concentration, phytoavailability, and risk assessment in soil-rice systems from an active barium mining region. *Applied Geochemistry*, **106**:142–148.

- Magalhaes M.O.L., Sobrinho N.M.B.A., Zonta E., Becerra A.T., Lastra-Bravo X.B., Coutinho I.B. 2014. Reducing conditions on barium absorption in rice plants cultured in BaSO₄-enriched soil. *Acta Scientiarum Agromony*, **36**(1):119-127.
- Maraldo K & Dalhllöf I. 2004. Seasonal variations in the effect of zinc pyritone and copper pyritone on pelagic phytoplankton communities. *Aquatic Toxicology*, **69**: 189-198.
- Marinha do Brasil. Secretaria da Comissão Interministerial para Recursos do Mar (SECIRM). 1989. *A socioeconômica da fauna e acompanhantes do camarão na costa norte do Brasil e a caracterização da pesca artesal em Belém, Vigia e Bragança*. Belém-Pará. (Relatório de pesca).
- Menezes M.O.B., Freitas P.P., Baltazar L. R. S., Rollnic M., Pinheiro L. 2013. Estuarine processes in macro-tides of Amazon estuaries: A study of hydrodynamics and hydrometeorology in the Marajó Bay (Pará-Brazil). *Journal of Coastal Research* (Special Issue), **65**: 1176-1181.
- Mil-Homens M., Costa A.M., Fonseca S., Trancoso M.A., Lopes C., Serrano R., Sousa R. 2013. Characterization of heavy-metal contamination in surface sediments of the Minho River Estuary by way of factor analysis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **64**: 617–631.
- Mohr S. H., Mudd G. M., Giurco D. 2012. Lithium resources and production: critical assessment and global projections. *Minerals*, **2**: 65-84.
- Moore J.W. & Ramamoorthy S. 1984. *Organic Chemicals in Natural Waters – Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, 780 p.
- Moore D. M. & Reynolds R.C. 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2^o ed. Oxford University Press, Oxford.
- Moreira L. B., Castro I. B., Hortellani M. A., Sasaki S. T., Petti M. A. V., Fillman G., Sarkis J. E. S., Bicego M. C., Costa-Lotufo L. V., Abessa D. M. S. 2017. Effects of harbor activities on sediments quality in a semi-arid region in Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **135**: 137-151.
- Moraes B.C., Costa J. M. N., Costa A. C. L., Costa M. H. 2005. Variação espacial e temporal da precipitação no Estado do Pará. *Acta Amazonica*, **35**:207-214.
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geology Journal*, **2**(3):108–118.
- Murray K., Cauvet D., Lybeer M., Thomas J. 1999. Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediments the Rouge River, Southeast Michigan. *Environmental Analytical Technology*, **33**: 978-992.
- Mwanuzi F. & Smedt F.de. 1999. Heavy metal distribution model under estuary mixing. *Hydrological Processes*, **13**: 789-804.

- Nascimento S. M. 2007. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do Rio Guamá e da Baía do Guajará, Belém-PA*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociência, Universidade Federal do Pará. 104p.
- Neser G., Kontas A., Ünsalan D., Uluturban E., Altay O., Darilmaz E., Kuçuksezgin F., Tekogul N., Yercan F. 2012. Heavy metals contamination levels at the Coast of Aliaga (Turkey) ship recycling zone. *Marine Pollution Bulletin*, **64**:882-887.
- Niencheski L. F. & Windom H. L. 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. *The Science of The Total Environment*, **49**(1-2): 53-60.
- Nunes L.P.M. & Luiz J.G. 2006. Caracterização geoeletrica da área de curtume localizada no distrito industrial de Icoaraci, Belém-Pará. *Revista Brasileira de Geofísica*, **24**(4): 467-481.
- Okamura H. & Mieno H. 2006. *Present status of antifouling systems in Japan: tributyltin substitutes in Japan*. In: Hutzinger, O. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 212 p.
- Oliveira E.C., Lafon J. M., Corrêa J A, M., Carvalho J. H. S., Dias F.F., Taddei M.H. T. 2015. Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis*, **29**(2): 139 - 153.
- Pantazidou M., Kapnariis S., Katsiri A., Christidis A. 2007. Pollutant trends and hazard ranking in Elefsis Bay, Greece. *Desalination*, **210**: 69–82.
- Paradas W. & Amado Filho G.M. 2007. Are metals of antifouling paints transferred to marine biota?. *Brazilian Journal of Oceanography*. **55**:51-56.
- Pedroso M. F. M. 2003. *Cobre*. In: Azevedo F. A., Chasin A. A. M. Metais gerenciamento da toxicidade. Editora Atheneu, São Paulo, 185p.
- Pereira K.R.B. 2001. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo do estuário Guajará, Orla de Belém*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 87p.
- Pereira T. L., Wallner-Kersanach M., Costa L. D. F., Costa D. P., Baisch P. R. M. 2017. Nickel, vanadium, and lead as indicators of sediment contamination of marina, refinery and shipyard areas. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(2): 1719-1730.
- Perwak J., Bysshe S., Goyer M., Nelken L., Scow K., Walker P., Wallace D., Delos C. 1980. *An exposure and risk assessment for copper*. US EPA, EPA-440/4-81-015, Washington DC.
- Phillips E.J.P., Landa E.R., Kraemer T., Zielinski R. 2001. Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. *Geomicrobiology Journal*, **18**:167-182.
- Rainbow P.S. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **31**: 183-192.

Readman J. W. 2006. *Development, occurrence and regulation of antifouling paint biocides: historical review and future trends*. In: The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5 (ed). I Konstantinou. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1–15p.

Rees B. A., Turner A, Comber S. 2014. Metal contamination of sediment by peeling paint on abandoned boats, with particular reference to lead. *Science of The Environment*, **494-495**: 313-319.

Reimann C. & Caritat P. 1998. Elementos químicos no meio ambiente. Fichas técnicas para o geoquímico e cientista ambiental. *Revista Geológica*, **137(5)**:593-598.

Reimann C. & Caritat P. 2005. *Chemical elements in the environment*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, 398p.

Reimann C. & Garret R. G. 2005. Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment*, **350**: 12-27.

Reddy M.S., Basha S., Kumar V.G.S., Joshi H.V., Ramachandraiah G. 2004. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang–Sosiya ship scrapping yard, India. *Marine Pollution Bulletin*, **48**: 1055–1059.

Robinson B.H., Yalamanchali R., Reiser R., Dickinson N.M. 2018. Lithium as an emerging environmental contaminant: Mobility in the soil-plant system. *Chemosphere*. **197**:1-6.

Rodriguez L., Ruiz E., Alonso-Azcarate J., Ricon J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, **90**: 1106–1116.

Salomons W. & Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. Berlin, 349 p.

Salomons W. & Förstner U. Mader P. 1995. *Heavy Metals*. Springer-Verlang. Berlin, 412 p.

Santos S.N., Lafon J. M., Correa J. A. M., Babinki M. 2012. Distribuição e assinatura isotópica de chumbo em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da Baía de Guajará (Belem-Pará). *Química Nova* (Online), **35**:249-256.

Santos L. M., Rodrigues R. S. S., Bittencourt G. M. 2017. Morfometria das bacias hidrográficas dos rios Caraparu e Maguari-Açú, Região Metropolitana de Belém, Pará, Brasil. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental*, **11(1)**: 66 – 75.

Santos L.F., Sousa A.M.L., Faial K.C.F. 2018. Análise de metais no sedimento na baía do Guajará Belém/PA. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, **9(4)** 314-325.

Saraiva A.L.L. 2007. *Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará – Belém-PA*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 122p.

- Schiff K., Brown, J., Diehl D., Greenstein D. 2007. Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, **54**: 322-328.
- Serejo C. & Siqueira S. 2018. Catalogue of the order amphipoda from Brazil (crustacea, peracarida): Suborders amphilochea, senticaudata and order ingolfiellida. *Zootaxa*, **4431**:1-1.
- Seybold C.A., Mersie W., Huang J., McNamee C. 2002. Soil redox, pH, temperature, and water-table patterns of a freshwater tidal wetland. *Wetlands*, **22**: 149-158.
- Sevcikova M., Modra H., Slaninova A., Svobodova Z. 2011. Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. *Veterinarni Medicina*, **11**:537–546.
- Shaw T.J., Gieskes J.M., Jhanke R.A. 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 1233-1246.
- Singh N. & Turner A. 2009. Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environment Pollution*, **157**: 371-376.
- Sioli H. & Klinger H. 1962. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*. Serie avulsa. **4**: 37-41. Belém-Pará.
- Sioli H. 1984. *The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses; and river types*. In: Sioli, H. (Ed.), *The Amazon limnology and landscape ecology of a might tropical river and its basin*. Dr. W. Junk Publishers. Dordrecht, 127 – 165p.
- Siqueira G. W. & Aprile, F. 2013. Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém – PA. *Acta Amazonica*, **43**(1): 53 – 64.
- Shahzad B., Mughal M.N., Tanveer M., Gupta D., Abbas G. 2016. Is lithium biologically an important or toxic element to living organism? An overview. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**:103–115.
- Solrodoni S., Abreu F., Castro I.B., Duarte F. A., Pinho G.L.L. 2018a. Are anti-odor paint pasticles a contínuos source of chemicals toxic to the marine environmental?. *Journal of Hazardous Materials*, **330**: 76-82.
- Soroldoni S., Castro I. B., Abreu F., Duarte F. A., Choueri R. B., Moller O. O. J., Fillmann G., Pinho G.L.L. 2018b. Antifouling paint particles: Sources, occurrence, composition and dynamics. *Water Research*, **137**:47-56.
- Souza P.W.M.F. & El-Robrini M.1996. Morfologia, processos de sedimentação e litofáceis dos ambientes morfosedimentares da planície costeira bragatina – Nordeste do Pará (Brasil). *Geonomos*, **4**:1-16.

- Souza R. R. 2006. *Modelagem numérica da circulação de correntes de mare na Baía do Marajó e Rio Pará (PA)*. Dissertation, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 180p.
- Szefer P., Glasby G.P., Pempkowiak J., Kaliszan R. 1995. Extration studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chemical Geology*, **120**: 111-126.
- Taconi K.A., Zappi M.E., French T., Marrom L.R. 2008. Methanogenesis under acidic pH conditions in a semi-continuous reactor system. *Bioresource Technology*, **99**(17): 8075-8081.
- Thomas K.V., Black S., Waldock M.J. 2000. Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 739-745.
- Turley P.A., Fenn R.J., Ritter J.C. 2000. Pyrithiones as antifouling: environmental chemistry and preliminary assessment. *Biofouling*, **15**: 175-182.
- Turner A. 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, **60**:159-171.
- Turner A. 2014. Mobilisation and bioaccessibility of lead in paint from abandoned boats. *Marine Pollution Bulletin*, **89**:35–39.
- Turner A., Comber S., Rees A. B., Gkiokas D., Solman, K. 2015. Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: an evaluation using field portable XRF. *Talanta*, **131**: 372-378.
- Ulrich G.A., Breit G.N., Cozzarelli I.M., Suflita J.M. 2003. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, **37**: 1093-1099.
- Valdes J., Vargas G., Siffedine A., Ortlieb L., Guinez M. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metal in Mejillones Bay (23 S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine pollution Bulletin*, **50**: 1558-1568.
- Vangronsveld J. & Cunnihgham S.D. 1998. *Metal contaminated soils: In situ inactivation and phytoremediation*. Springer-Verlag, Berlin, Germany. 261p.
- Venkatramanan S., Chung S.Y., Ramkumar T., Selvam S. 2015. Environmental monitoring and assessment of heavy metals in surface sediments at Coleroon River Estuary in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring Assessement*, **187**: 505.
- Wallner-Kersanach M., Andrade C.F.F., Zhang H., Milani M.R., Niencheski L.F.H. 2009. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using the diffusive gradient in thin film (DGT). *Journal of Brazilian Chemical Society*, **20**: 333-340.
- Warnken J., Dunn R.J.K., Teasdale P.R. 2004. Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, **49**: 833-843.

Watermann B.T., Dehne B., Sievers S., Dannerberg R., Overbeke J.C., Klijnstra J.W., Heemken O. 2005. Bioassays and select chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, **60**: 1530-1541.

Wentworth C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, **30**: 377–392.

Wong Y. S., Tam N. F. Y., Lau P. S. Xue X. Z. 1995. The toxicity of marine sediments in Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, **31**(4-12): 464-470.

Zonta R., Zaggia L., Argese E. 1994. Heavy metal and grain-size distribution in estuarine shallow water sediments of Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). *The Science of the Total Environmental*, **151**: 19-28.

APÊNDICE A – ILUSTRAÇÕES E TABELAS

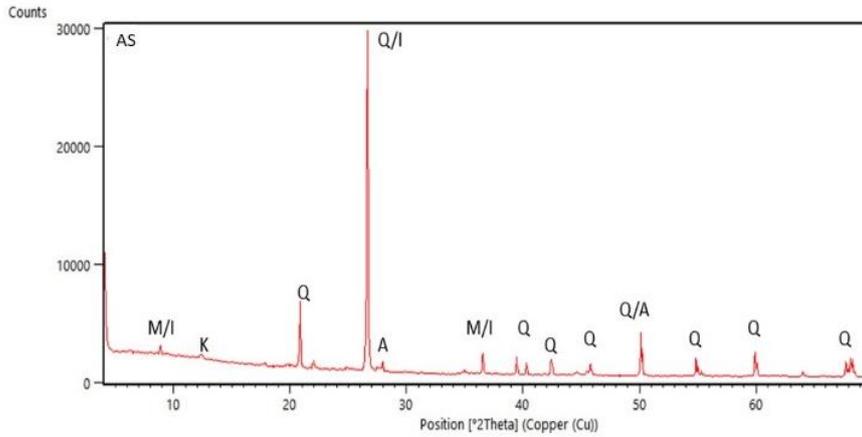


Figura 16- Composição mineralógica dos sedimentos do estaleiro AS, localizado nas margens da Baía do Guajará.

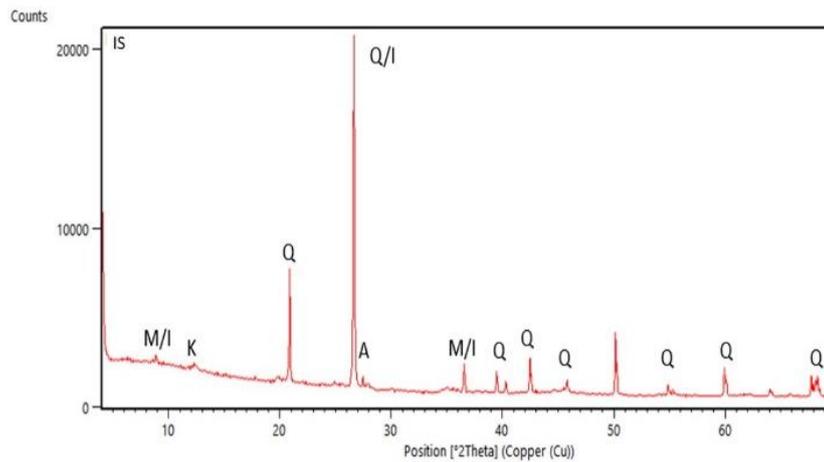


Figura 17- Composição mineralógica dos sedimentos do estaleiro IS, localizado nas margens da Baía do Guajará.

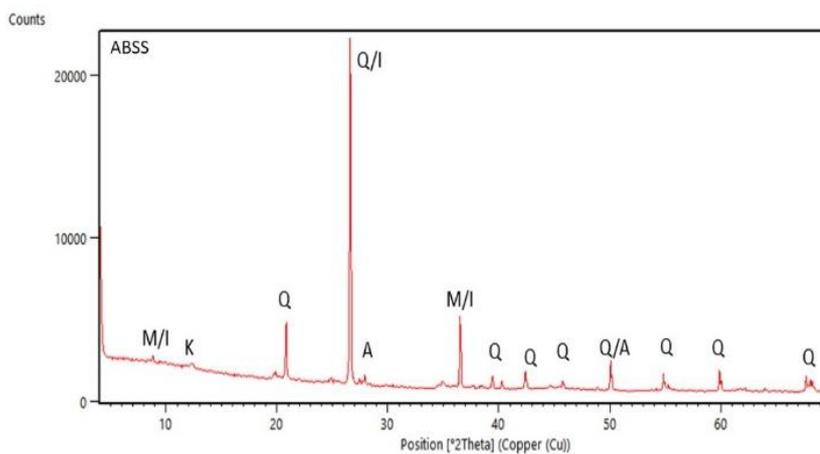


Figura 18- Composição mineralógica dos sedimentos do estaleiro ABSS, localizado nas margens da Baía do Guajará e na foz do Furo do Rio Maguari.

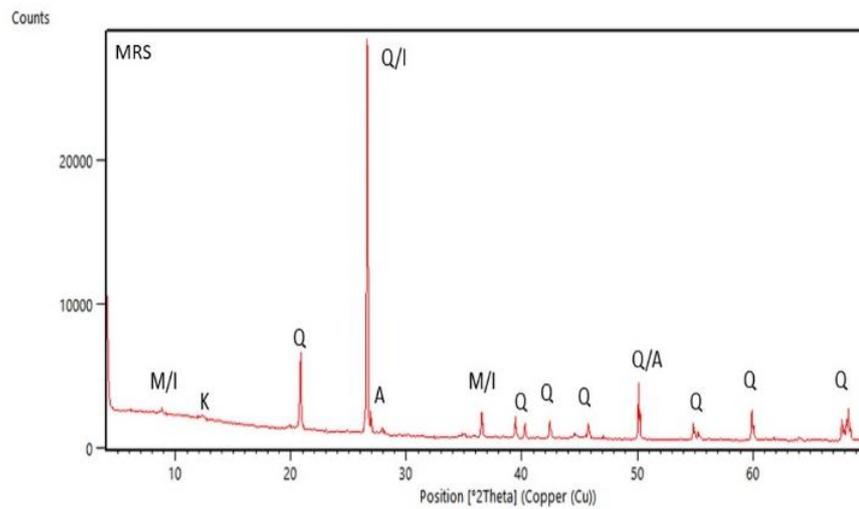


Figura 19- Composição mineralógica dos sedimentos do estaleiro MRS, localizado no Furo do Rio Maguari.

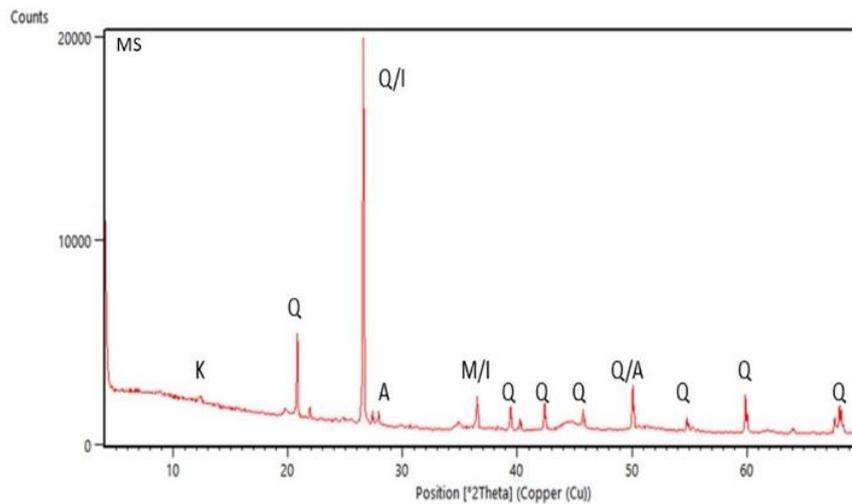


Figura 20- Composição mineralógica dos sedimentos do estaleiro MS, localizado no Furo do Rio Maguari.

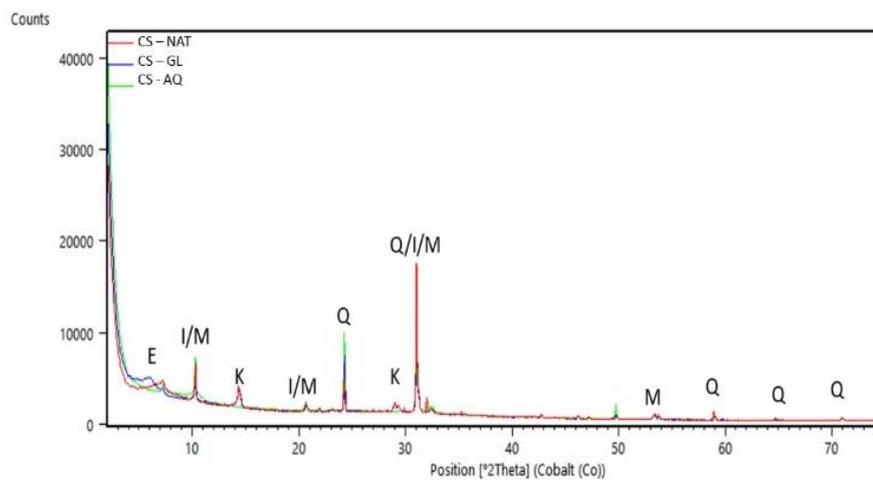


Figura 21- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos da estação controle (CS), localizado na Ilha da Barra, Baía do Guajará.

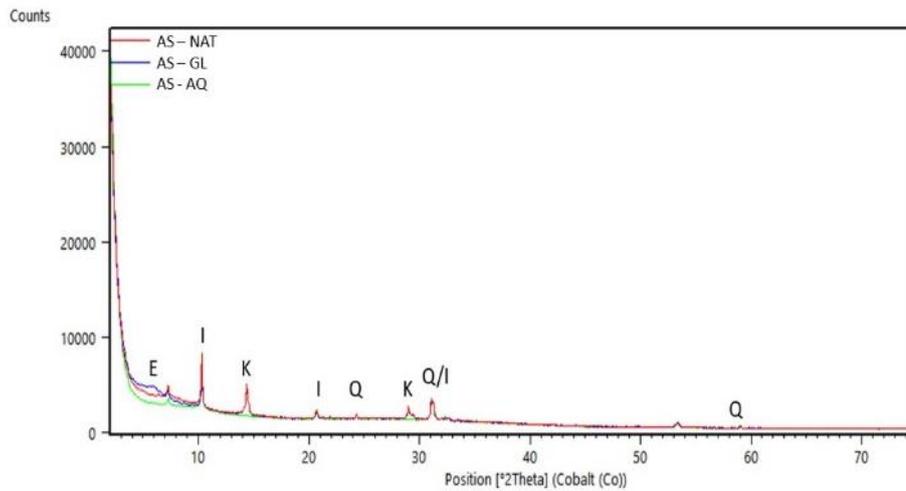


Figura 22- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos do estaleiro AS, localizado nas margens da Baía do Guajará.

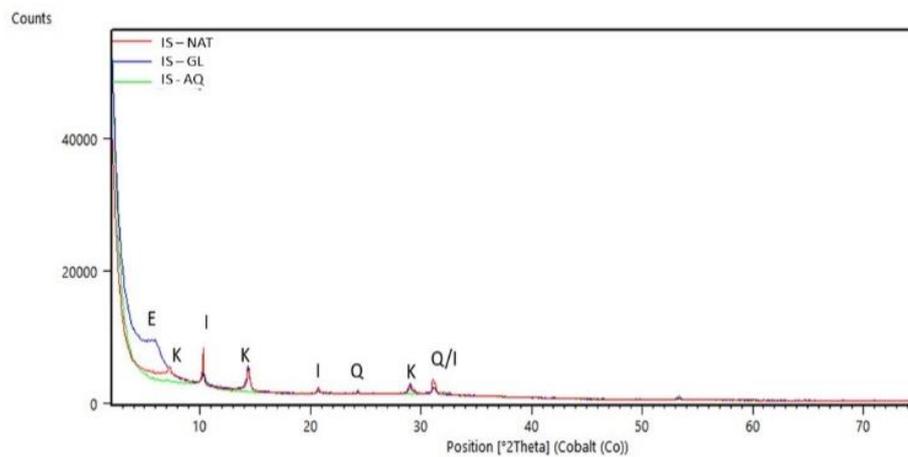


Figura 23- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos do estaleiro IS, localizado nas margens da Baía do Guajará.

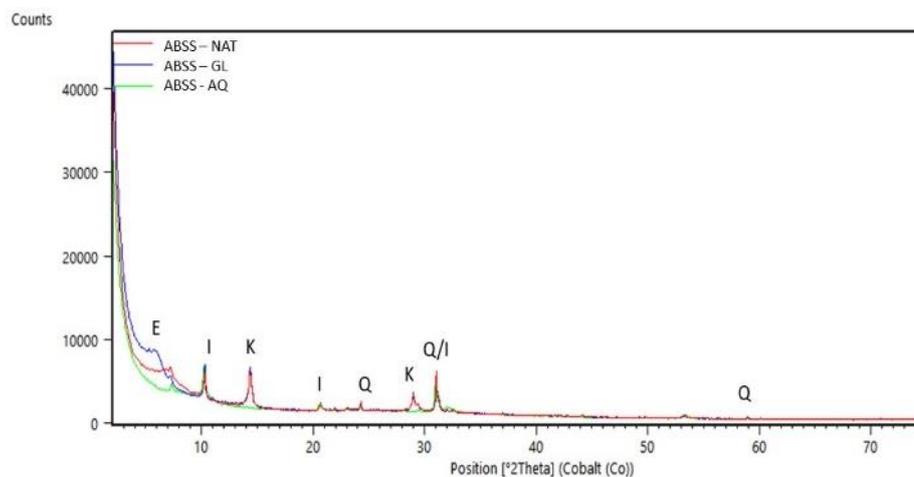


Figura 24- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos do estaleiro ABSS, localizado na Baía do Guajará e na foz do Furo Rio Maguari.

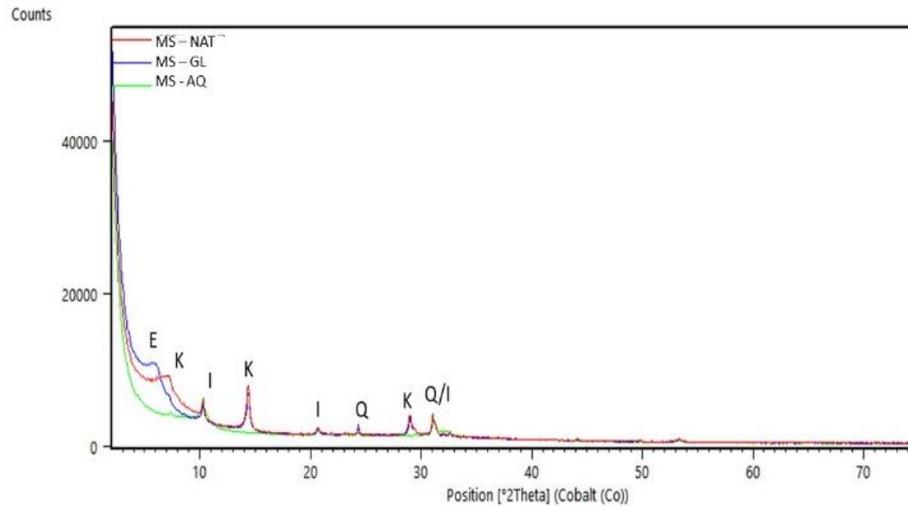


Figura 25- Composição dos argilominerais encontrados nos sedimentos do estaleiro MS, localizado no Furo do Rio Maguari.

Tabela 13- Apresentação dos resultados do *Wilcoxon* entre as concentrações dos metais contidos nos sedimentos coletados na frente dos estaleiros ABSS e MS, com os sedimentos que estavam em contato com as embarcações abandonadas.

Metais	Valores de <i>Wilcoxon</i>	
	ABSS	MS
Cu	0,5	0,5
Zn	1,0	0,25
Pb	0,75	0,25
Ni	0,5	0,74
Cr	0,74	0,5
Ba	0,25	0,49
V	0,49	0,74
Li	1,0	0,75
Fe	0,74	0,25
Al	0,1	1,0

Tabela 14- Valores da variância do PCA (resumo)

PC	Eigenvalue	% variance
1	788,802	56,369
2	334,368	23,894

Tabela 15- Valores das variáveis para cada eixo.

	PC 1	PC 2
Cu	0,31554	0,07647
Zn	0,3424	0,13738
Pb	0,29899	-0,058114
Ni	0,32709	-0,22443
Cr	0,029208	0,57816
V	-0,067667	0,57162
Ba	0,32988	-0,027265
Al	0,23484	0,28256
Fe	0,36538	0,16405
Li	0,28224	-0,31133
pH	0,35953	0,16368
COT	0,27385	-0,17118

Tabela 16- Composição química da areia da Praia da Penha (Maracanã-PA). Os metais Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ba, V e Li estão em mg kg^{-1} e o Fe e Al em %.

Composição da areia	Metais									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Ba	V	Li	Fe	Al
quartzosa	2	5	< 3	< 1	3	2	< 3	1	0,07	0,02

Tabela 17- Concentrações dos metais, carbono orgânico total e valores de pH das três campanhas.

(continua)

	CS	AS	IS	ABSS	MRS	MS	DASS		CS	AS	IS	ABSS	MRS	MS	DASS
Cu (mg kg⁻¹)								Ni (mg kg⁻¹)							
1 ° campo	4	15	57	15	11	33	----	1 ° campo	6	10	11	13	11	12	----
2° campo	7	15	6	70	11	21	14	2° campo	12	11	7	11	9	15	7
3° campo	3	31	22	38	18	24	13	3° campo	< 1	13	12	12	16	13	9
<i>Média</i>	<i>4,6</i>	<i>20,3</i>	<i>28,3</i>	<i>41</i>	<i>13,3</i>	<i>26</i>	<i>13,5</i>	<i>Média</i>	<i>9</i>	<i>11,3</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>12</i>	<i>13,3</i>	<i>8</i>
<i>Desv.Padrão</i>	<i>1,6</i>	<i>7,5</i>	<i>21,2</i>	<i>22,5</i>	<i>3,2</i>	<i>5</i>	<i>0,5</i>	<i>Desv.Padrão</i>	<i>3</i>	<i>1,2</i>	<i>2,1</i>	<i>0,81</i>	<i>2,9</i>	<i>1,2</i>	<i>1</i>
Zn (mg kg⁻¹)								Cr (mg kg⁻¹)							
1 ° campo	20	51	77	54	43	81	----	1 ° campo	11	18	20	22	19	23	----
2° campo	31	66	25	119	20	85	59	2° campo	15	19	15	34	18	30	14
3° campo	4	74	70	64	63	75	35	3° campo	3	27	24	24	33	24	82
<i>Média</i>	<i>18,3</i>	<i>63,6</i>	<i>57,3</i>	<i>79</i>	<i>42</i>	<i>80,3</i>	<i>47</i>	<i>Média</i>	<i>9,6</i>	<i>21,3</i>	<i>19,6</i>	<i>26,6</i>	<i>23,3</i>	<i>25,6</i>	<i>48</i>
<i>Desv.Padrão</i>	<i>11</i>	<i>9,5</i>	<i>23</i>	<i>28,5</i>	<i>17,5</i>	<i>4,1</i>	<i>12</i>	<i>Desv.Padrão</i>	<i>4,9</i>	<i>4</i>	<i>3,6</i>	<i>5,2</i>	<i>6,8</i>	<i>3</i>	<i>34</i>
Pb (mg kg⁻¹)								V (mg kg⁻¹)							
1 ° campo	12.0	21	21	20	17	25	----	1 ° campo	9	17	21	25	23	24	----
2° campo	11.0	47	9	36	13	17	14	2° campo	14	17	14	39	21	29	11
3° campo	< 3	19	25	17	19	17	12	3° campo	< 3	37	31	35	48	36	181
<i>Média</i>	<i>11.5</i>	<i>29</i>	<i>18</i>	<i>24.3</i>	<i>16</i>	<i>19,6</i>	<i>13</i>	<i>Média</i>	<i>11,5</i>	<i>23,66</i>	<i>22</i>	<i>33</i>	<i>30,66</i>	<i>29,66</i>	<i>96</i>

<i>Desv.Padrão</i>	0,5	12,7	6,7	8,3	2,49	3,77	1	<i>Desv.Padrão</i>	2,5	9,4	6,9	5,8	12,2	4,9	85
															(conclusão)
Ba (mg kg⁻¹)	CS	AS	IS	ABSS	MRS	MS	DASS	Fe (%)	CS	AS	IS	ABSS	MRS	MS	DASS
1 ° campo	39	51	51	144	39	55	----	1 ° campo	0,97	1,86	2,32	2,63	2,01	2,36	----
2° campo	33	63	31	138	42	59	33	2° campo	0,69	2,17	1,22	3,9	1,51	2,32	1,03
3° campo	7	85	73	95	89	77	24	3° campo	0,02	1,7	1,38	1,31	2,32	1,42	2,08
<i>Média</i>	26,33	66,3	51,6	125,6	56,6	63,6	28,5	<i>Média</i>	0,56	1,9	1,64	2,61	1,94	2,03	1,55
<i>Desv.Padrão</i>	13,8	14	17,1	21,8	22,8	9,5	4,5	<i>Desv.Padrão</i>	0,39	0,19	0,48	1,05	0,3	0,42	0,52
Al (%)								Li (mg kg⁻¹)							
1 ° campo	0,31	0,63	0,74	0,84	0,75	0,76	----	1 ° campo	< 1	11	12	14	13	14	----
2° campo	0,64	0,67	0,37	0,64	0,83	1,18	0,37	2° campo	7	8	4	5	10	14	3
3° campo	0,02	1,7	1,38	1,31	2,32	1,42	1,86	3° campo	< 1	15	12	14	21	15	4
<i>Média</i>	0,32	1	0,83	0,93	1,3	1,12	1,11	<i>Média</i>	7	11,3	9,3	11	14,6	14,3	3,5
<i>Desv.Padrão</i>	0,2	0,4	0,4	0,2	0,7	0,2	0,7	<i>Desv.Padrão</i>	0	2,8	3,7	4,2	4,6	0,4	0,5
COT (%)								pH							
1 ° campo	0,4	0,9	0,9	1,5	2,3	1,3	----	1 ° campo	6,28	6,49	6,56	6,77	6,39	6,54	----
2° campo	0,8	1,2	0,8	1,6	2,3	2	0,8	2° campo	5,28	6,6	5,85	6,54	5,92	6,38	6,28
3° campo	----	2	1,6	1,2	2	1,4	0,5	3° campo	6,24	6,5	5,76	6,78	6,73	6,5	6,37
<i>Média</i>	0,6	1,3	1,1	1,4	2,2	2,55	0,65	<i>Média</i>	5,9	6,53	6,39	6,69	6,34	6,47	6,32

Desv.Padrão 0,2 0,46 0,35 0,16 0,14 0,32 0,15 *Desv.Padrão* 0,46 0,04 0,39 0,11 0,33 0,06 0,04

ERRATA

Guimarães, R.H.E. Avaliação da contaminação por metais pesados por atividades de estaleiros e abandono de embarcações na Baía do Guajará e no Furo do Rio Maguari. 2021. 117 p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará.

Página	Linha (s)	Onde se lê	Leia-se
1	9° e 10°	“...sorção para suspensão partículas...”	“...em partículas em suspensão,... ”
1	12° e 13°	“...para avaliar a qualidade da água...”	“...para avaliar a qualidade ambiental...”
4	13° e 14°	“...estudos usando V e Ni em áreas próximas a estaleiros são inexistentes...”	“...estudos usando V e Ni em áreas próximas a estaleiros são poucos...”
16	7°	“...do tipo astrológica semidura...”	“...do tipo astronômica semidiurna...”
23	1°	Materiais e Métodos	Material e Métodos
40	1°	Análises Granulométricas	Granulometria dos Sedimentos



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES** orientando dos Profs. Dr. **José Augusto Martins Corrêa** (UFPA) e Dra. **Mônica Wallner-Kersanach** (FURG), composta pelos professores doutores **Eunice da Costa Machado** (FURG), **Carlos Francisco Ferreira de Andrade** (FURG), **Marcelo Cancela Lisboa Cohen** (UFPA), e **Vinicius Tavares Kutter** (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS POR ATIVIDADES DE ESTALEIROS NA BAÍA DO GUAJARÁ E CANAL DO RIO MAGUARI**”, emite o seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição respondeu satisfatoriamente às perguntas formuladas pela banca. Portanto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 17 de dezembro de 2021.

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Eunice da Costa Machado (Membro-FURG)

Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade (Membro-FURG)

Prof. Dr. Marcelo Cancela Lisboa Cohen (Membro-UFPA)

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter (Membro-UFPA)