



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 590

**ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb EM SEDIMENTOS DA
MARGEM LESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ (ORLA DE
BELÉM) E RIO MAGUARI**

Dissertação apresentada por:

INGLEDIR SUELY SILVA BARRA

Orientador: Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (UFPA)

BELÉM - PARÁ

2020

**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)**

B268a Barra, Ingledir Suely Silva.
Assinatura isotópica de Pb em sedimentos da margem leste da Baía do Guajará (orla de Belém) e rio Maguari / Ingledir Suely Silva Barra. — 2020.
xvii, 82 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jean-michel Lafon
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2020.

1. Sedimentos de fundo. 2. Isótopos de Pb. 3. Tintas anti-incrustantes. 4. Sistema hidrográfico de Belém. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb EM SEDIMENTOS DA
MARGEM LESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ (ORLA DE
BELÉM) E RIO MAGUARI**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

INGLEDIR SUELY SILVA BARRA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa GEOCRONOLOGIA E
GEOQUÍMICA ISOTÓPICA**

Data de Aprovação: 05 / 10 / 2020

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jean-Michel Lafon
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. José Francisco Berredo Reis da Silva
(Membro – MPEG)

Aos meus pais, Solinei e Ivaneide

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar comigo, cuidando e me ouvindo.

Aos meus pais, por todo apoio e compreensão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coorenação de Apeereeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Ao meu orientador, Dr. Jean-Michel Lafon pela oportunidade, paciência e por dividir comigo todo o seu vasto conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e ao Laboratório Pará-Iso pela estrutura necessária para a elaboração deste estudo.

Ao aluno de doutorado do PPGG, Robledo Guimarães por me ceder as amostras utilizadas nessa pesquisa.

A minha colega de laboratório, Dra. Elma Oliveira que me ajudou e amparou durante toda a elaboração deste trabalho.

A todos os meus amigos que contribuíram de alguma forma para a elaboração desta pesquisa (Pablo, Lorena, Bruna, Letícia, Vanessa e Arthur).

A Lucia Imbiriba pela ajuda com as normas de elaboração deste trabalho.

RESUMO

Sedimentos estuarinos fornecem um registro de longo prazo do acúmulo de metais traço de fontes ribeirinhas, atmosféricas e antropogênicas. A liberação de metais traços de fontes pontuais é amplamente controlada pelos processos naturais de intemperismo físico e químico das rochas, além de perturbações antropogênicas poderem ocorrer em grande escala. Além das fontes antropogênicas difusas, os metais podem enriquecer os sedimentos estuarinos por meio de tintas anti-incrustantes com teores elevados de metais (Cu, Zn, Pb), que são aplicadas em casco de navios e a muitas estruturas submersas para impedir o crescimento de organismos como bactérias, macroalgas, mexilhões, bivalves e invertebrados. As assinaturas isotópicas de Pb são ferramentas úteis para investigar as fontes e a mobilidade de metais traços em sistemas estuarinos e permitem distinguir entre fontes geogênicas e contribuições antropogênicas. Nos últimos anos, vários estudos isotópicos de Pb com essa finalidade foram conduzidos no sistema hidrográfico de Belém. O objetivo deste trabalho é a aplicação da geoquímica isotópica de Pb em sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de embarcações com tinta anti-incrustante de vários estaleiros da baía do Guajará e do rio Maguari, na região metropolitana de Belém, PA. Com o intuito de verificar se as tintas utilizadas nos estaleiros podem ser consideradas uma fonte pontual de contaminação por Pb. Foram coletadas amostras de sedimento de fundo em 9 estações ao longo dos setores norte e sul da orla de Belém, na margem direita da baía do Guajará e 3 no rio Maguari nas proximidades dos estaleiros, 6 amostras de material particulado em suspensão e 4 amostras de fragmentos de casco de embarcações. Amostras de sedimentos de fundo da desembocadura do Canal do Una (3 amostras) e do rio Paracui (1 amostra) também foram coletadas. Por fim, uma amostra de sedimento de fundo foi também amostrada na Ilha da Barra, no meio da Baía do Guajará, como referência do background geogênico. Foram realizadas análises químicas do Pb biodisponível nas amostras de sedimentos de fundo por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análises isotópicas de Pb em todas as amostras por espectrometria de massa em plasma indutivamente acoplado com setor magnético e multicoletores (ICP-MS). Nas amostras de sedimentos de fundo dos estaleiros da orla de Belém e do rio Maguari, ocorrem variações importantes de concentrações de Pb da fração biodisponível, desde valor similar ao ponto de referência (11 mg kg⁻¹) até teores de 25 mg kg⁻¹. Essas variações sugerem processos incipientes de ação antrópica. Ainda assim, os teores estão dentro do patamar das concentrações encontradas até agora e não mostram evidências de uma contribuição significativa de Pb ligada à proximidade dos estaleiros. Os intervalos similares de concentração de Pb biodisponível entre os diversos setores estudados (setores norte

e sul da orla de Belém e rio Maguari) mostram que não há nenhum padrão claro de distribuição dos teores do Pb nos setores estudados. Essas concentrações, se mostraram sistematicamente inferiores aos valores de referência TEL (35 mg kg⁻¹) e PEL (91,3 mg kg⁻¹), dessa forma indicando que o Pb não está causando efeitos danosos a biota, nessas áreas do sistema guajarinó. No setor norte da orla de Belém e ao longo do rio Maguari, as variações de razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb estão dentro do intervalo do ponto de referência da Ilha da Barra e dos valores considerados geogênicos em trabalhos anteriores (1,189 – 1,197). Apenas o ponto identificado como “cemitério de embarcações” apresentou uma menor razão (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1,183) e pode indicar um aumento de contribuição antropogênica de Pb pela deterioração das embarcações abandonadas e do estaleiro em atividade. No setor sul da orla de Belém, praticamente todos os sedimentos dos estaleiros e da desembocadura do canal do Una apresentaram razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb mais baixos (1,163 e 1,178), apontando contribuição antropogênica. Aparentemente essa contribuição antropogênica difusa está relacionada ao canal do Una e também à maior concentração de estaleiros e de outras possíveis fontes de metais. Em complemento, a comparação da composição isotópica de Pb dos sedimentos da desembocadura dos canais de drenagem dos setores norte e sul da orla de Belém sugere a existência de uma relação entre contribuição antropogênica e tamanho das bacias de drenagem, densidade populacional e atividades urbanas. Não foi encontrada nenhuma correlação entre as razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb dos sedimentos de fundo e MPS correspondente, entretanto todos os pontos mostraram uma linha de tendência, confirmando a mistura entre as diversas fontes de Pb tanto para os sedimentos quanto para o material em suspensão. As assinaturas isotópicas dos fragmentos de casco+tintas se posicionam na mesma linha de tendência estabelecida entre um polo geogênico e um polo antropogênico (aerossóis), para o sistema hidrográfico de Belém, impossibilitando evidenciar uma fonte antropogênica específica de Pb proveniente dos estaleiros. A comparação dessas assinaturas dos fragmentos com os sedimentos de fundo dos estaleiros indica que essa possível fonte antropogênica entra como apenas um dos componentes subordinados da contribuição antropogênica difusa da baía do Guajará. Por fim, com base nos dados deste estudo e nos trabalhos já desenvolvidos no sistema hidrográfico de Belém, propõe-se estender o intervalo de razão isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb do Pb geogênico para 1,189 – 1,204 para o sistema hidrográfico de Belém como um todo.

Palavras-chave: Sedimentos de fundo. Isótopos de Pb. Tintas anti-incrustantes. Sistema hidrográfico de Belém.

ABSTRACT

Estuarine sediments provide a long-term record of the accumulation of trace metals from riverside, atmospheric and anthropogenic sources. The release of trace metals from point sources is largely controlled by the natural processes of physical and chemical weathering of rocks, in addition to anthropogenic disturbances that can occur on a large scale. In addition to diffuse anthropogenic sources, estuarine sediments can be enriched in trace metals by antifouling paints, with high contents of metals (Cu, Zn, Pb), which are applied to ship hulls and many submerged structures to prevent the growth of fouling organisms such as bacteria, macroalgae, mussels, bivalves, and invertebrates. Pb isotopic signatures are useful tools to investigate the sources and mobility of trace metals in estuarine systems and allow to distinguish between geogenic and anthropogenic source contributions. In recent years, several isotopic Pb studies for this purpose have been conducted in the hydrographic system of Belém. The aim of this work is the application of Pb isotope geochemistry in bottom sediments, suspended particulate matter (MPS), and fragments of vessels with antifouling paint of several shipyards in Guajará Bay and the Maguari River, in the metropolitan area of Belém-PA. It is intended to verify whether the paints used in the shipyards can be considered a point source of contamination by Pb. Bottom sediment samples were collected at 9 stations along the northern and southern waterfront of Belém, at the right margin of the Guajará Bay, and 3 on the Maguari River near shipyards, 6 samples of suspended particulate matter and 4 samples of vessel hull fragments. Samples of bottom sediments at the mouth of the Una Channel (3 samples) and Paracui River (1 sample) were also collected. Finally, a sample of bottom sediments was also sampled on Barra island, in the middle of Guajará Bay, as a reference to the geogenic *background*. Chemical analyzes of bioavailable Pb were carried out on the bottom sediment samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and Pb isotopic analyzes on all samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with magnetic sector and multiple collectors (ICP-MS). In the bottom sediment samples from the shipyards of the Belém waterfront and the Maguari River, important variations of Pb concentrations of the bioavailable fraction occur, from a value similar to the reference point (11 mg kg^{-1}) up to contents of 25 mg kg^{-1} . These variations suggest incipient processes of anthropic action. Even so, the levels are within the range of concentrations found so far and do not show evidence of a significant contribution of Pb linked to the proximity of the shipyards. The similar ranges of bioavailable Pb concentration between the various sectors studied (northern and southern sectors of the waterfront Belém and Maguari River) show that there is no clear pattern of distribution of Pb levels in the sectors studied. These concentrations were shown to be

systematically lower than the reference values TEL (35 mg kg⁻¹) and PEL (91.3 mg kg⁻¹), thus indicating that Pb is not causing harmful effects to biota in these areas of the Guajará Bay system. In the northern sector of the waterfront Belém and along the Maguari River, the variations in ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios are within the range of the Barra island reference point and the values considered geogenic in previous works (1.189 – 1.197). Only the point identified as “vessel graveyard” presented a lower ratio (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb= 1.183) and may indicate an increase in Pb anthropogenic contribution due to the deterioration of abandoned vessels and the working shipyard. In the southern sector of the Belém shore, practically all the sediments from the shipyards and the mouth of the Una canal presented lower ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios (1.163 and 1.178), indicating an anthropogenic contribution. This diffuse anthropogenic contribution is apparently related to the Una channel and also to the greater concentration of shipyards and other possible sources of metals. In addition, the comparison of the Pb isotopic composition of the sediments at the mouth of the drainage channels in the northern and southern sectors of the Belém waterfront suggests the existence of a relationship between anthropogenic contribution and the size of the drainage basins, population density, and urban activities. No correlation was found between the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios of the bottom sediments and corresponding MPS, however, all points fit a trend line, confirming the mixture between two different sources of Pb for both sediments and suspended material. The isotopic signatures of the hull + paint fragments are positioned along the same trend line established between a geogenic end-member and an anthropogenic end-member (aerosols), for the hydrographic system of Belém, making it impossible to identify a specific anthropogenic source of Pb from the shipyards. The comparison of these signatures of the fragments with the bottom sediments of the shipyards indicates that this possible anthropogenic source enters as one of the subordinate components of the diffuse anthropogenic contribution of Guajará Bay. Finally, based on the data from this study and the works already developed in the hydrographic system of Belém, it is proposed to extend the range of ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratio of the geogenic Pb to 1.189 – 1.204 for the hydrographic system of Belém, as a whole.

Key Words: Bottom sediments. Pb isotopes. Antifouling paints. Hydrographic system of Belém.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa do sistema hidrográfico de Belém com a localização dos locais de amostragem de sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de casco+tinta na orla de Belém, Ilha da Barra e rio Maguari. P1: Estaleiro Amacon; P2: Estaleiro Pintando, P3 PA, PB e PC: Estaleiro ABS Naval; P4: Estaleiro Rio Maguari; P5: Cemitério e estaleiro ativo; P6: Ilha da Barra; P8: Estaleiro Reicon; P9: Estaleiro Padre Julião; P12 PA, PB e PC: Canal do Una; P13: Estaleiro Amarena; P14: Estaleiro Rio Guajará; P15: Rio Paracuri; P16 PA e PB: Estaleiro Amacon 2.....	6
Figura 2 - Bacia hidrográfica do rio Paracuri. Fonte: Vinagre <i>et al.</i> (2015).....	7
Figura 3 – Comportamento hidrodinâmico na baía do Guajará. Fonte: Gregório & Mendes (2009 <i>apud</i> Oliveira 2016).....	9
Figura 4 - Materiais particulados presentes em lagos e seu papel para regular a presença de elementos traços em sistemas aquáticos. Fonte: Guilherme <i>et al.</i> (2005).....	13
Figura 5 - Vias biogeoquímicas de um biocida inorgânico (Me) persistente, derivado da APP usada, na coluna de água e no ambiente bentônico da zona costeira. Os subscritos definem os diferentes compartimentos onde o biocida pode ser localizado (APP, partículas de tinta anti-incrustantes usadas; aq, fase aquosa; ads, adsorvidos em sedimentos; int, águas intersticiais; org, acumulados por organismos). Fonte: Turner (2010).....	23
Figura 6 - Distribuição da concentração de Pb total nos sedimentos superficiais da baía do Guajará. Fonte: Saraiva (2007).....	27
Figura 7 - Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos do Canal do Maguari. Fonte: Moura <i>et al.</i> (2004).....	30
Figura 8 - Diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) vs concentração de Pb (mg kg^{-1}), para a fração fina dos sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da Baía do Guajará, junto com a amostra de sedimento do rio Mocajuba. Fonte: Santos <i>et al.</i> (2012).....	32
Figura 9 - Diagrama de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo, material em suspensão e aerossóis de Belém. MS3: material em suspensão da margem esquerda da orla de Belém e MS4: material em suspensão da margem direita da orla de Belém. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> (2016).....	33

Figura 10 - Exposição de embarcações com tintas anti-incrustantes e fragmentos de tinta na baía do Guajará e rio Maguari. A: Fragmentos de embarcações; B: Casco de navio com tinta anti-incrustante e com incrustação; C: Embarcação em estado deterioramento; D: Embarcação abandonada.....	36
Figura 11 - Embarcações abandonadas ao longo da baía do Guajará e Rio Maguari. A: Fragmentos de embarcação abandonada; B: Restos de embarcações; C: Casco de navio; D: Embarcações abandonadas vistas de outro ângulo.....	37
Figura 12 - Fragmentos de casco de navio coletados. A: Amacon; B: Estaleiro Pintando; C: Cemitério de embarcações; D: ABS Naval.....	38
Figura 13 - Procedimentos realizados durante o preparo de amostras dos sedimentos. A: sedimento coletado; B: Desagregação das amostras em ultrassom; C: Decantação da fração fina; D: Amostras após secas em estufa a 60 °C.....	40
Figura 14 - Etapas da lixiviação das amostras de sedimento de fundo, MPS e Casco + tinta.....	42
Figura 15 - Etapas da lavagem das colunas e separação cromatográfica das amostras de sedimento de fundo, MPS e Casco + tinta.....	43
Figura 16- Componentes principais de MC-ICP-MS. Fonte: Araújo (2012).....	44
Figura 17 - Espectrômetro de massa com fonte plasma ICP-MS Thermo Finnigan, modelo Neptune do Laboratório Pará-Iso. Fonte: Oliveira (2016).....	44
Figura 18 - Concentração de Pb nos sedimentos de fundo dos pontos coletados na orla de Belém, rio Maguari, rio Paracuri e Ilha da Barra.....	47
Figura 19 - Mapa com as concentrações de Pb biodisponível na fração fina dos sedimentos de fundo da Ilha da Barra, dos estaleiros da orla de Belém, desembocadura do rio Maguari, desembocadura do rio Paracuri e canal do Una. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Desembocadura do Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Desembocadura do rio Paracuri. Concentrações em mg kg ⁻¹	48

Figura 20 - Mapa simplificado do sistema hidrográfico de Belém com as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém, desembocadura do rio Maguari, desembocadura do rio Paracuri e Ilha da Barra. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Rio Paracuri.....	52
Figura 21 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P16 PA Amacon 2 e P16 PB Amacon 2.....	54
Figura 22 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P3 PA ABS Naval, P3 PB ABS Naval e P3 PC ABS Naval.....	55
Figura 23 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P12 PA, P12 PB e P12 PC na desembocadura do canal do Una.....	56
Figura 24 - Mapa simplificado do sistema hidrográfico de Belém com as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos MPS coletados ao longo da orla de Belém, desembocadura do Rio Maguari e Ilha da Barra. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Rio Paracuri.....	59
Figura 25 - Diagrama de Pb (mg kg^{-1}) vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo da orla de Belém, rio Maguari, Ilha da Barra.....	63
Figura 26 – Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossóis do distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura <i>et al.</i> (2004), Santos <i>et al.</i> (2012), Oliveira <i>et al.</i> (2016).....	67

- Figura 27 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossol Distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Santos *et al.* (2012), Oliveira *et al.* (2016); C.V.C: Santos *et al.* (2012); Una: Oliveira *et al.* (2013)..... 69
- Figura 28 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras dos MPS coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossóis do distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Santos *et al.* (2012), Oliveira *et al.* (2016); MPS Una: Oliveira *et al.* (2016)..... 72
- Figura 29 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para os fragmentos coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Frag: fragmento; Sed: sedimento. Aerossol Distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000), Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Santos *et al.* (2012), Oliveira *et al.* (2016)..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pares pai e filho de urânio e tório. Fonte: Dickin (2005).....	16
Tabela 2 - Concentrações elementares no barco que compõem a pintura e fragmentos de tinta individuais. As concentrações estão em $\mu\text{g g}^{-1}$ e os resultados são mostrados em ordem decrescente da concentração média de metal (e não metal) no compósito. AM, SD e GM denotam média aritmética, desvio padrão e média geométrica, respectivamente. Fonte: Singh & Turner (2009)...	22
Tabela 3 - Valores TEL e PEL para o Pb. Fonte: Resolução Conama nº 344/2004.....	25
Tabela 4 - Grupos de amostras discriminadas com base na razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do lago Água Preta. Fonte: Carvalho (2001).....	29
Tabela 5 - Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta de sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de casco com tinta.....	39
Tabela 6 - Concentração de Pb nos sedimentos de fundo dos pontos coletados.....	46
Tabela 7 - Análises em duplicatas e triplicatas da composição isotópicas de Pb (lixiviação) das amostras de sedimentos de fundo.....	50
Tabela 8- Resultados das médias das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em sedimentos de fundo da orla de Belém, rio Maguari, rio Paracuri e Ilha da Barra.....	51
Tabela 9 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em sedimentos de fundo dos estaleiros Amacon2, ABS Naval e do canal do Una em múltiplos pontos de coleta.....	53
Tabela 10 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em material particulado em suspensão da orla de Belém e rio Maguari.....	58
Tabela 11 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em duplicatas e triplicatas dos fragmentos de embarcações coletados nos estaleiros da orla de Belém e rio Maguari.....	61
Tabela 12 - Resultados da média das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em fragmentos de embarcações coletados nos estaleiros da orla de Belém e rio Maguari.....	61

Tabela 13 - Valores da concentração isotópica e das razões isotópicas de Pb das amostras de sedimentos de fundo do rio Maguari, dos setores norte e sul da orla de Belém e do ponto de referência (Ilha da Barra) estudados nesse trabalho.....	63
---	----

SUMÁRIO

	DEDICATÓRIA.....	iv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	x
	LISTA DE TABELAS.....	xiv
1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	METAS.....	4
3	ÁREA DE ESTUDO.....	5
3.1	LOCALIZAÇÃO.....	5
3.2	CLIMA E VEGETAÇÃO.....	7
3.3	HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA.....	8
4	ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM SEDIMENTOS FLUVIAIS E ESTUÁRINOS	10
5	MOBILIDADE DE METAIS TRAÇOS EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS ESTUARINOS	12
6	GEOQUÍMICA DO CHUMBO NO MEIO AMBIENTE.....	14
7	ISÓTOPOS DE Pb COMO TRAÇADORES GEOQUÍMICOS.....	16
8	O CHUMBO E AS TINTAS ANTI-INCRUSTANTE.....	19
9	ESTUDOS GEOQUÍMICOS DE Pb NO SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM	25
10	ESTUDOS DE ISÓTOPOS DE Pb NA BAÍA DO GUAJARÁ	29
11	MATERIAIS E MÉTODOS	34
11.1	AMOSTRAGEM	34
11.1.1	Coleta de sedimentos de fundo	34
11.1.2	Coleta do material em suspensão	35
11.1.3	Coleta dos fragmentos de embarcações	35
12	PROCEDIMENTOS LABORATÓRIAS	40

12.1	ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇO NA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DOS SEDIMENTOS DE FUNDO.....	41
12.2	ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb POR ICP-MS	41
12.2.1	Abertura das amostras (Lixiviação de Pb)	42
12.2.2	Separação Cromatográfica de Pb	42
12.2.3	Análise Isotópica de Pb por ICP-MS	43
13	RESULTADOS	46
13.1	ANÁLISE QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO	46
13.2	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DOS SEDIMENTOS DE FUNDO	48
13.3	ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE ISÓTOPOS DE Pb	52
13.4	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DO MATERIAL EM SUSPENSÃO	57
13.5	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DOS FRAGMENTOS DE CASCO COM TINTA ANTI-INCRUSTANTE	60
14	DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	62
14.1	ANÁLISE QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO E RELAÇÃO CONCENTRAÇÃO DE Pb vs. RAZÕES ISOTÓPICAS	62
14.2	VARIAÇÃO GEOGRÁFICA DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb	63
14.3	AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DA INFLUÊNCIA DOS ESTALEIROS E O CASO DO CANAL DO UMA	68
14.4	MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENÇÃO	70
14.5	CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS DOS CASCOS E TINTAS E COMPARAÇÃO COM OS SEDIMENTOS DE FUNDO	73
15	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A contaminação histórica e contínua dos sedimentos afeta adversamente os estuários, pois são frequentemente sujeitos a uma grande entrada de contaminantes, devido ao fato de que, quase sempre, há áreas industriais e centros urbanos localizados nas suas adjacentes. A poluição dos sedimentos estuarinos por metais traços está diretamente relacionada com a poluição das águas e tem origem em diversas fontes pontuais e difusas, dentre as quais se destacam: efluentes domésticos, efluentes industriais, carga difusa urbana e agrícola, além de atividades portuárias, depósitos de resíduos industriais e urbanos (Brady *et al.* 2014, Geng *et al.* 2015, Hortellani & Sarkis 2008). Portanto os sedimentos estuarinos fornecem um registro de longo prazo do acúmulo dos metais traço derivados dessas fontes (Bianchi 2007, Chapman & Wang 2001, Salomons & Förstner 1984). A análise dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse serve para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes em áreas com incidência de contaminação (Hortellani & Sarkis 2008, Oliveira *et al.* 2016).

Entre os insumos antrópicos, os sedimentos estuarinos podem sofrer enriquecimento em metais através de tintas anti-incrustantes usadas na pintura de cascos de navios e estruturas submersas, que reduzem o crescimento de organismos incrustantes. Essas tintas possuem em sua composição, principalmente, os metais Cu, Zn e Pb que durante a manutenção e remoção acabam sendo lixiviados de forma lenta e controlada da superfície pintada e sendo depositados no ambiente aquático. O tamanho das partículas produzidas depende do método de remoção de tinta (raspagem, decapagem, lixamento, jateamento de areia, jateamento com soda) e pode variar de alguns micrômetros de diâmetro a vários centímetros de comprimento (Costa *et al.* 2016, Paradas & Amado Filho 2007, Rees *et al.* 2014, Singh & Turner 2009, Turner 2010, 2014). As partículas de tintas anti-incrustantes (APP), entram no ambiente aquático através da lavagem e escoamento de águas residuais ou como poeira transportada pelo ar. Como poeira e partículas finas, intemperizadas ou corroídas, o material tem propensão a percorrer distâncias relativamente longas visando a correlacionar a poluição de sedimentos próximos a estaleiros e as tintas anti-incrustantes utilizadas (Rees *et al.* 2016, Turner 2010). Vários estudos têm sido realizados (Costa *et al.* 2016, Paradas & Amado Filho 2007, Rees *et al.* 2014, Singh & Turner 2009, Turner 2010, 2014) e embora as concentrações se mostrem compatíveis com a formulação das tintas, ainda existe a necessidade de estudos que foquem no uso de indicadores específicos existentes em tintas, como por exemplo a

composição isotópica de metais, para confirmar a origem da contribuição antrópica em sedimentos fluviais, estuarinos ou marinhos.

A baía do Guajará faz parte do sistema estuarino do rio Pará, no braço sul da foz do rio Amazonas. Forma-se na confluência dos rios Acará e Guamá, prolongando-se até próximo da ilha de Mosqueiro, onde se encontra a baía do Marajó. A margem oeste ou esquerda da baía é formada por numerosas ilhas que separam a baía do rio Pará e tem densidade populacional muito baixa. Sua margem leste ou direita constitui a orla de Belém (Gregório & Mendes 2009, Pinheiro 1987). A cidade de Belém, está inserida na microrregião guajarina, no estado do Pará. O crescimento urbano e desordenado na região metropolitana ao longo das últimas décadas vem provocando uma degradação ambiental que tem aumentado gradativamente devido ao acelerado processo de adensamento populacional e industrial. Os resíduos líquidos e sólidos provenientes das atividades domésticas, e de instalações sanitárias prediais, industriais e, também, do elevado número de pequenas embarcações são considerados as principais fontes de contaminação da baía do Guajará na orla de Belém (Carvalho 2002).

Por outro lado, o estudo em testemunhos de sedimentos de fundo na margem oeste da baía do Guajará, indicou que ao longo do tempo, os teores de metais variam muito pouco, com leve tendência a diminuir nos tempos mais recente, a qual deve ser relacionada às mudanças naturais do regime hidrodinâmico da baía do Guajará (Carvalho 2012). Não há evidência nos testemunhos de aumento das concentrações de metais com o aumento populacional ao longo dos últimos 70 anos, nesse setor da baía do Guajará. Contudo, as concentrações médias de Pb nos diversos intervalos dos testemunhos de sedimentos da margem oeste da baía são maiores ($\sim 25 \text{ mg.kg}^{-1}$) que as concentrações médias de Pb dos sedimentos do rio Guamá ($\sim 18 \text{ mg.kg}^{-1}$), o que indica um *background* de Pb na baía mais elevado que no rio Guamá. Esses valores refletem a contribuição natural para o sistema hidrográfico da baía como um todo, enquanto que estudos realizados na orla de Belém mostraram um efeito antrópico nos teores de metais pesados e a mudança de composição isotópica de Pb em resposta a contribuição antropogênica (Moura *et al.* 2004, Oliveira *et al.* 2016, Santos *et al.* 2012). Outros estudos realizados na margem oeste da baía do Guajará, não evidenciaram contribuições antropogênicas expressivas nos teores de Cu, Cr, Ni e Zn, porém sugeriram um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb, evidenciada pelas assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ que indicam uma mistura de chumbo geogênico e antropogênico (Nascimento 2007, Oliveira *et al.* 2015, Oliveira 2016, Santos *et al.* 2012).

Os isótopos de Pb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) têm sido utilizados como rastreador geoquímico de origem de Pb em uma variedade de meios ambientais, principalmente em aerossóis atmosféricos. No entanto, dada a relativa complexidade dos processos de dispersão de metais em ambientes fluviais e estuarinos, o uso de isótopos de Pb tem se tornado uma ferramenta eficiente como traçador geoquímico de processos naturais e antrópicos (Bird 2011).

Embora os diversos trabalhos realizados até o momento tenham apontado o despejo de efluentes domésticos e industriais como uma das principais fontes de contaminação difusa dos sedimentos de fundo na baía do Guajará, a contribuição em metais traço ligada à atividade de estaleiros nunca foi investigada nesta região. Há que se pensar na possibilidade de fontes pontuais de metais como as tintas anti-incrustantes ou cemitério de embarcações, considerando a grande atividade de estaleiros na orla de Belém e rio Maguari.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é a aplicação da geoquímica isotópica de Pb por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em sedimentos de fundo, material em suspensão e tinta em fragmentos de cascos de navios de estaleiros da orla de Belém e rio Maguari. Busca-se verificar se as tintas utilizadas nos estaleiros podem ser consideradas uma fonte pontual de contaminação por Pb e propor hipóteses que expliquem as possíveis composições isotópicas, com a identificação das fontes antropogênicas.

2.2 METAS

Para alcançar o objetivo do trabalho, as seguintes metas foram definidas:

- Determinar o teor e a composição isotópica de Pb em sedimentos de fundo, material em suspensão e fragmentos de embarcações (casco+tinta) de estaleiros e cemitérios de embarcações da orla de Belém e foz do rio Maguari;
- Identificar variações locais na contribuição de Pb dos estaleiros para os sedimentos de fundo através da análise isotópica de várias amostras de sedimento de fundo nas proximidades dos estaleiros;
- Avaliar o comportamento do material particulado em suspensão ao longo da baía em relação aos sedimentos de fundo, comparando as assinaturas isotópicas de Pb;
- Avaliar possível contribuição de Pb das tintas anti-incrustantes usadas nos cascos das embarcações para os sedimentos de fundo da orla de Belém e rio Maguari;
- Comparar os dados isotópicos relacionados aos estaleiros com os dados isotópicos de fontes de contaminação difusa da orla de Belém, em específico os canais de rejeitos domésticos.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1 LOCALIZAÇÃO

A baía do Guajará ou estuário Guajará situa-se a oeste da cidade de Belém e prolonga-se até próximo da ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó. Junto com o rio Pará, constitui o sistema estuarino sul da foz do rio Amazonas ou sistema estuarino rio Pará-baía do Marajó (Gregório & Mendes 2009, Pinheiro 1987). A baía do Guajará se forma na confluência dos rios Acará e Guamá. Tem largura de 3 a 4 km e apresenta forma alongada e estreita e cerca de 30 km de extensão. A margem esquerda da baía é formada por numerosas ilhas e canais (ilha das Onças, Cotijuba, Jutuba, Paqueta Açu, Mirim, Arapiranga, Mucuras, Jararaca, Jararaquinha) que separam a baía do Guajará do rio Pará, e a margem direita pela orla da cidade de Belém e as ilhas de Outeiro e Mosqueiro. Vários canais desagüam na orla de Belém (canal do Una, canal Val de Cans, rio Paracuri, etc.), sendo o mais importante o canal do Una, localizado na parte sul da orla. Esse canal drena o escoamento superficial e o esgoto doméstico de uma das maiores bacias hidrográficas de Belém (bacia do Una), ocupada por mais de dez bairros e com grande população (figura 1).

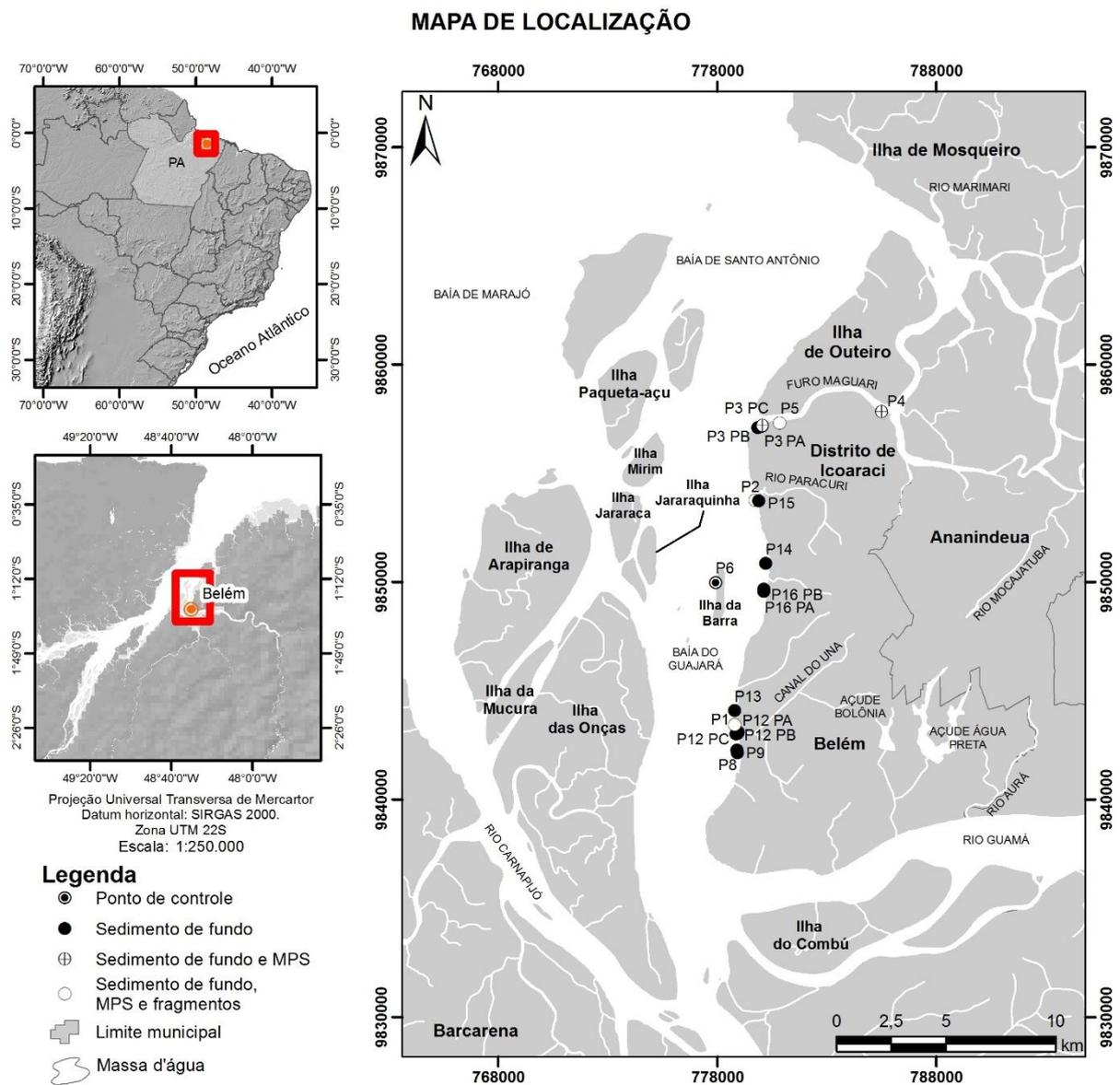


Figura 1 – Mapa do sistema hidrográfico de Belém com a localização dos locais de amostragem de sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de casco+tinta na orla de Belém, Ilha da Barra e rio Maguari. P1: Estaleiro Amacon; P2: Estaleiro Pintando, P3 PA, PB e PC: Estaleiro ABS Naval; P4: Estaleiro Rio Maguari; P5: Cemitério e estaleiro ativo; P6: Ilha da Barra; P8: Estaleiro Reicon; P9: Estaleiro Padre Julião; P12 PA, PB e PC: Canal do Una; P13: Estaleiro Amarena; P14: Estaleiro Rio Guajará; P15: Rio Paracuri; P16 PA e PB: Estaleiro Amacon 2.

O rio Maguari fica localizado ao norte de Belém, entre as ilhas de Mosqueiro e Outeiro, com 1,3 a 1,7 km de largura média e 5 km de comprimento, e é cercado pela baía de Santo Antônio (noroeste), rio Maguari-Açu (Sudeste) e o Buraco da Marinha (norte) (Costa *et al.* 2013).

Ao norte da orla de Belém fica localizada a bacia do rio Paracuri e abrange os bairros do Paracuri, Parque Guajará, Agulha e parte dos bairros Parque Verde, Tapanã e Ponta Grossa (figura 2). Sua rede de drenagem escoar em direção a baía do Guajará por

maio, e por uma estação menos chuvosa (estação seca) que corresponde geralmente ao período de junho a novembro (Moraes *et al.* 2005).

A vegetação das margens estuarinas encontra-se fortemente condicionada a fatores geomorfológicos, distinguindo-se em três tipos: 1) vegetação de várzea, típica de área inundável, sob controles periódicos das marés; 2) vegetação de floresta densa associada aos terrenos mais elevados ditos de terra firme; 3) florestas secundárias, associadas as áreas desmatadas, ocupando uma apreciável distribuição na região (Pinheiro 1987).

3.3 HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA

Em relação a Hidrografia, a baía do Guajará é a principal conexão entre a sub-bacia Guamá-Moju e o estuário do rio Pará. Com uma área total de aproximadamente 87.400 km², esta sub-bacia tem os rios Guamá, Moju, Acará e Capim como suas principais linhas de drenagem (Gregório & Mendes 2009).

A superfície da água na baía, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação das correntes de marés, com a presença frequente de ondulações irregulares, definindo claramente um regime de fluxo turbulento e que interagem com a elevada energia fluvial dos rios Guamá e Acará (Pinheiro 1987).

Pinheiro (1987) salienta que, apesar da forte imposição das correntes de marés, as ondas geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica do estuário Guajará, o qual propicia a mistura das águas e a ressuspensão praticamente constante dos sedimentos de fundo nos bancos e margens. Além disso, estas ondas atuam na interação entre o sistema hidrodinâmico e as margens, promovendo ataques erosivos e mesmo criando situações de sedimentação em locais específicos.

De modo geral, a baixa topografia, o grande subsídio fluvial e a ação das correntes de maré são os principais elementos controladores da deposição e dispersão de sedimentos na baía do Guajará. Notavelmente, as correntes de maré e fluviais têm um papel fundamental nos processos de sedimentação do estuário do rio Pará, com efeito considerável da diferença entre as águas doce e salgada (favorecendo a deposição de lama) e das ondas (Gregório & Mendes 2009).

A baía do Guajará apresenta: o canal da ilha das Onças, localizado na borda oeste da ilha das Onças; o canal do meio, entre a ilha da Barra e a margem leste da cidade; o canal Oriental, sendo a continuação do canal do Meio, e do rio Guamá. No canal da ilha das Onças predomina as correntes de vazantes, onde a margem esquerda reflete um caráter

erosivo de fluxo, enquanto que nos canais do Meio e Oriental predominam correntes de enchente (Oliveira 2016). Segundo Gregório & Mendes (2009), na baía do Guajará é comum em marés de sizígia as correntes de enchentes já instaladas no canal Oriental encontrarem o fluxo contrário das correntes de vazante, que fluem pelos canais do Meio e da ilha das Onças (figura 3).

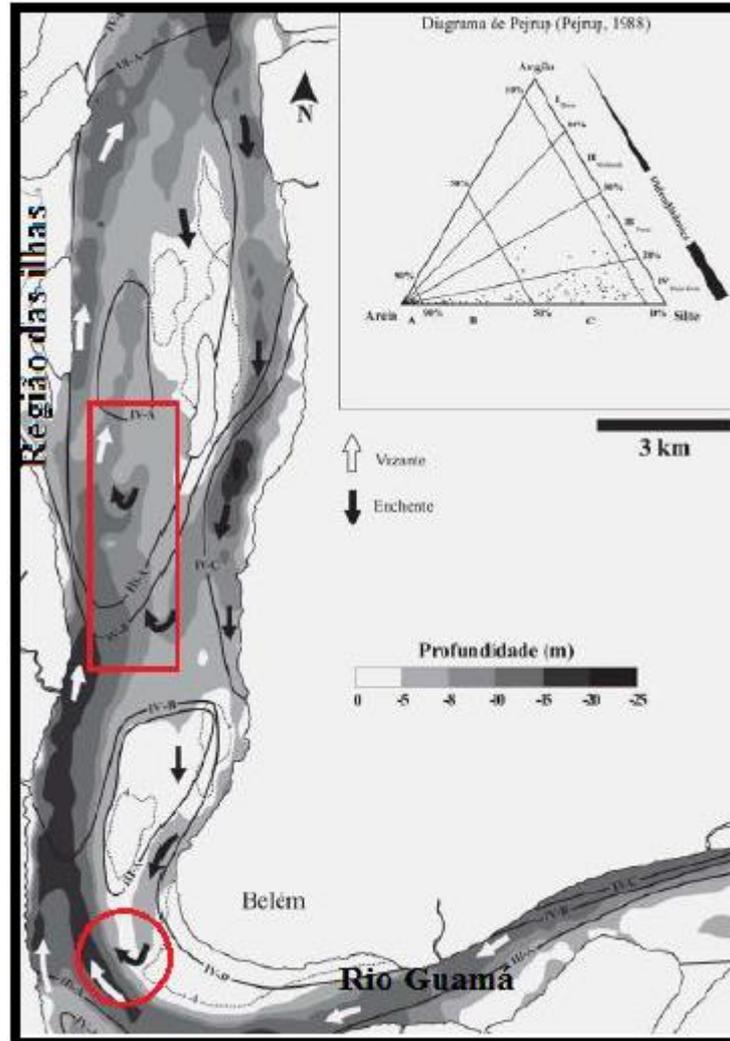


Figura 3 – Comportamento hidrodinâmico na baía do Guajará. Fonte: Gregório & Mendes (2009 *apud* Oliveira 2016).

A geologia das margens da baía do Guajará é representada principalmente pela Formação Pirabas (Oligo Mioceno) predominantemente carbonática, pela Formação Barreiras (Mioceno-Plioceno) de depósitos arenosos e argilosos, pelos depósitos aluvionares siliclásticos e pelos sedimentos areno-argilosos da unidade Pós-Barreiras (Gregório & Mendes 2009, Pinheiro 1987, Rosseti 2001).

4. ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM SEDIMENTOS FLUVIAIS E ESTUÁRINOS

Bianchi (2007), em seu livro sobre a biogeoquímica dos estuários, descreve os estuários como corpos de água semi fechados, situados na interface entre a terra e o oceano, onde a água do mar é de forma mensurável, diluída pelo influxo de água doce. Circulação estuarina, descarga de rios e águas subterrâneas, inundações de maré, ventos de ressuspensão e fluxo de troca com sistemas de pântanos adjacentes, constituem variáveis físicas importantes que exercem algum nível de controle em ciclos biogeoquímicos estuarinos.

Ciclos biogeoquímicos envolvem a interação de processos biológicos, químicos e geológicos que determinam fontes, sumidouros e fluxos de elementos através de diferentes reservatórios dentro dos ecossistemas.

O caráter oscilante das marés oceânicas produz fluxos de inversão em estuários, e a diferença nas salinidades faz com que as águas oceânicas mais densas penetrem no estuário. A mistura vertical, resultante da mistura do leito e dos fluxos das marés, produz gradientes de salinidade vertical e longitudinal na região de mistura. O homem modifica as configurações dos estuários, os influxos de água doce e descarga de resíduos. Estas modificações afetam correntes, concentrações de sólidos suspensos, salinidade, marés e materiais dissolvidos no estuário (Wiley 1976).

A distribuição de sedimentos estuarinos, derivados de processos de erosão costeira, fluvial, biológica e eólica, é controlada principalmente pela hidrodinâmica e geomorfologia do estuário. A carga suspensa é tipicamente composta de argilas e siltes finos e é distribuída por turbulência (através de correntes de água). Inversamente, os sedimentos grosseiros (areias, cascalhos) são distribuídos pelo transporte de carga de leito, o que envolve *saltational processes* ao longo do leito do rio. Consequentemente, são as diferenças no gradiente de energia (por exemplo, vento, marés e ondas) dentro de um estuário, que controlam a composição das fácies sedimentares (Bianchi 2007).

Os estuários são sumidouros de sedimentos de rios, eles oferecem um abrigo eficaz contra fortes ondas e correntes, além disso, favorecem o transporte de material em suspensão e sedimentos (Salomons & Fostner 1984).

De acordo com Bianchi (2007), a circulação estuarina é especialmente importante no entendimento de processos que afetam metais traços. A maioria dos metais traços são derivados de rochas ígneas. A liberação de metais traços de fontes pontuais é amplamente controlada pelos processos naturais de intemperismo físico e químico das rochas, apesar

de perturbações antropogênicas poderem ocorrer em grande escala, como mineração, construção e queima de carvão com a liberação de cinzas volantes.

Uma característica distintiva particularmente importante dos metais traço, é sua capacidade de se ligar reversivelmente a um amplo espectro de compostos. Assim, os principais insumos de metais traço nos estuários são derivados de fontes ribeirinhas, atmosféricas e antropogênicas. Embora ocorram normalmente em baixas concentrações, esses elementos são importantes em estuários, devido a efeitos tóxicos, bem como sua importância como micronutrientes para muitos organismos. O destino e o transporte de metais traço em estuários são controlados por uma variedade de fatores, tais quais, condições redox, força iônica, abundância de superfícies adsorventes e pH.

A natureza altamente dinâmica dos sistemas estuarinos, caracterizada por fortes gradientes químicos e físicos, torna o rastreamento de ciclos de metais traço, consideravelmente mais complexo em comparação com outros sistemas aquáticos. Por exemplo, a partição de metais traços entre frações dissolvidas e particuladas em estuários pode ser afetada pela variedade de processos *in situ* como coagulação e floculação na turbidez máxima estuarina, eventos de ressuspensão e sedimentação.

Processos internos e externos de escala maior, como eventos de tempestade, troca de marés, efeitos de vento e insumos de rios também contribuem para o particionamento geral de metais em estuários. Interações entre partículas e metais traços também são importantes no controle de concentrações de metais traço em estuários. Processos como adsorção, dessorção, floculação, coagulação, ressuspensão e bioturbação são particularmente importantes no controle das interações entre metais traço dissolvidos e partículas em estuários.

5. MOBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS ESTUARINOS

A presença de óxidos de Fe e Mn, a granulometria dos sedimentos e a abundância de matéria orgânica nos sedimentos, influenciam a distribuição de metais traço em ambientes aquáticos (Ogugbuaja *et al.* 1984). Os componentes importantes de carga suspensa para o transporte geoquímico são silte, argila, ferro hidratado e óxidos de manganês, além de matéria orgânica; dentre esses, os principais agentes adsorventes são argilas, silte e matéria orgânica (Jain & Ram 1997).

Sedimentos finos ricos em argila e matéria orgânica e ricos em óxidos de Fe e Mn tendem a absorver metais traço, diferente de sedimentos de textura grossa, pobre em argila e material orgânico, ou empobrecido em óxidos de ferro e manganês. A eliminação dos óxidos de Fe e Mn são uma manifestação do fenômeno intersticial sólido-líquido envolvendo vários mecanismos. O tamanho das partículas finas e a superfície das argilas e da matéria orgânica fazem com que elas absorvam metais traço de ambientes aquosos. Além disso, como esses materiais são ressuspensos periodicamente, eles assumem o potencial máximo de acumulação de metais traço (Ogugbuaja *et al.* 1984).

Sedimentos em suspensão desempenham um papel importante no transporte de metais em sistemas aquáticos. A concentração de matéria suspensa perto do fundo é geralmente maior do que perto da superfície e isso causa um transporte de sedimentos residuais na região de transição entre a água salgada e a água doce (Salomons & Fostner 1984).

Segundo Guilherme *et al.* (2005), o pH tem grande influência na mobilidade de metais traço em sistemas aquáticos, afetando sua solubilidade e sua capacidade de formar complexos. Para cátions metálicos, a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH, já que as formas precipitadas e adsorvidas são favorecidas em valores de pH mais baixos. O pH do meio também influencia na dispersão ou floculação de partículas na água. As partículas suspensas que possuem cargas dependentes de pH são dispersas em valores de pH mais altos ou mais baixos do que em valores de pH próximos ao seu ponto de carga zero (PCZ). Próximo a este ponto, as partículas floculam e precipitam.

Os metais não se degradam, volatizam ou decaem por fotólise, seu destino em sistemas aquáticos é controlado, principalmente, por processos de transporte. Os elementos traço em ambientes de água corrente estão normalmente presentes na coluna d'água e sedimentos tanto na forma dissolvida quanto na forma particulada. Nos rios, uma

quantidade significativa da fração total dos metais, encontra-se na fração não dissolvida, adsorvida à superfície de partículas em suspensão (figura 4). Sendo assim, as argilas e matéria orgânica que possuem alta capacidade de sorção de muitos compostos químicos, agem como meio de transporte de contaminantes nos sistemas aquáticos.

Material particulado	Características
Fitoplâncton e outros materiais biológicos	A superfície dos organismos tem grande afinidade por elementos-traço como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (formação de complexos de superfície). Organismos também absorvem e assimilam nutrientes (P, N, Si, S, etc.) e elementos-traço essenciais (p.e., Cu, Zn e Co) e outros que são confundidos como essenciais (p.e., Cd e AsO_4^{3-}). Fitoplâncton é mineralizado na coluna d'água e no sedimento.
CaCO_3 (normalmente formado por precipitação em lagos)	Elementos-traço e PO_4^{3-} são adsorvidos e podem ficar incorporados aos sedimentos. O efeito do CaCO_3 na remoção de elementos-traço é geralmente pequeno, mas pode ser importante onde efluentes são tratados com compostos de Ca.
Hidróxidos de Fe(III) (introduzidos ou formados dentro d'água)	Grande afinidade (formação de complexos de superfície) por cátions metálicos, PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} e oxianions de As e Se. Óxidos de Fe(III), mesmo em pequena proporção, podem remover quantidades significativas de elementos-traço da coluna d'água. Na interface óxica-anóxica, óxidos de Fe(III) podem representar uma grande parte dos materiais particulados. O ciclo interno do Fe, por meio da dissolução redutiva e da oxidação-precipitação, está acoplado ao ciclo dos elementos-traço.
Óxidos de Mn (III, IV) (na sua maioria, formados dentro d'água)	Grande afinidade por elementos-traço e grande área superficial específica. Ciclo redox é importante para regular a concentração e as transformações de elementos-traço no fundo de lagos e nos sedimentos.
Silicatos e óxidos de Al	Troca iônica; ligação com PO_4^{3-} e íons metálicos. O efeito na remoção de elementos-traço é pequeno, a não ser que estejam presentes em grande concentração no lago.

Figura 4 - Materiais particulados presentes em lagos e seu papel para regular a presença de elementos traços em sistemas aquáticos. Fonte: Guilherme *et al.* (2005).

Estudos usando traçadores radioativos artificiais são capazes de fornecer informações a respeito do comportamento dos sedimentos em períodos relativamente curtos, porém, para estudos de transporte a longo prazo, os traçadores naturais são mais úteis. Vários traçadores naturais (diferenças naturais na composição entre duas ou mais fontes de sedimentos) estão disponíveis para investigar sedimentos argilosos, entre eles temos: diferenças mineralógicas, diferenças na composição química e diferenças na composição isotópica (Salomons & Forstner 1984).

6. GEOQUÍMICA DO CHUMBO NO MEIO AMBIENTE

O chumbo (Pb), com número atômico 82 e peso atômico 207,19 é um metal brilhante branco-azulado, muito macio, altamente maleável, dúctil e um condutor de eletricidade relativamente fraco. É muito resistente a corrosão, mas mancha (Beskowitz *et al.* 2008; WHO 2001). Apesar dele possuir 4 elétrons em sua camada de valência, seu estado típico de oxidação é +2 e não +4, pois apenas 2 dos 4 elétrons ionizam facilmente. Além do nitrato, clorato e, em grau muito menor, cloreto, a maioria dos sais inorgânicos do chumbo (II) apresenta baixa solubilidade na água (WHO 2001).

Embora o chumbo raramente seja encontrado de natureza combinada, seus compostos estão amplamente distribuídos em todo o mundo, em baixos níveis na crosta terrestre, principalmente na galena (PbS), cerussita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄). No entanto, a ocorrência de chumbo no meio ambiente é em grande parte resultado da atividade humana, como mineração, fundição, refino e reciclagem informal de chumbo; uso de gasolina com chumbo; produção de baterias e tintas; fabricação de joias, solda, cerâmica e fabricação de vidro com chumbo em indústrias informais e caseiras; lixo eletrônico; e uso em tubulações de água e solda. Outras fontes de chumbo no meio ambiente incluem atividade vulcânica, intemperismo geoquímico e emissões de aerossóis marinhos, além de exploração de fontes geogênicas, como chumbo no solo, sedimentos e água das áreas de mineração (WHO 2010).

A contaminação por chumbo nas águas subterrâneas se origina da dissolução do chumbo do solo e da crosta terrestre, O particulado do chumbo da combustão da gasolina com chumbo e da fundição de minério pode contaminar a água superficial local pelo escoamento superficial. Nos solos, o Pb geralmente está presente na forma de carbonatos e a complexação pelo húmus podem limitar ainda mais as concentrações de Pb nas águas superficiais e subterrâneas (Beskowitz *et al.* 2008).

O chumbo de origem antropogênica resulta de contribuições pequenas, mas numerosas, de muitas fontes: flocos de tintas, cerâmica, plástico, gasolina, usinas de reciclagem (Baird & Cann 2008). O nível de contaminação do ar e do solo ao redor depende da quantidade de chumbo emitido, da topografia e de outras características locais. Além disso, o refinamento e a fabricação de compostos e mercadorias contendo Pb e a incineração de resíduos também geram emissões. Atividades industriais, como produção de ferro e aço, fundição de cobre e combustão de carvão, devem ser consideradas fontes adicionais de emissão de Pb na atmosfera, além disso, outros usos são no revestimento de cabos, tintas, esmaltes e munições. A exposição humana ao Pb também pode ocorrer

durante a aplicação e remoção de tintas protetoras contendo chumbo, durante o revestimento, soldagem e corte de materiais pintados com tintas contendo Pb, como na construção naval, indústrias de demolição e fabricação de vidro, cristal e esculturas em cristal (WHO 2010, 2001).

Vários sais de Pb têm sido utilizados como pigmentos desde a antiguidade, uma vez que fornecem cores estáveis e brilhantes. O cromato de chumbo, $PbCrO_4$ é o pigmento amarelo usado em tintas aplicadas em ônibus escolares e nas faixas amarelas nas estradas. O chumbo vermelho, Pb_3O_4 , é usado em tintas resistentes à corrosão e possui uma cor vermelha brilhante. No passado, foi utilizado em grande quantidade para produzir um revestimento de superfície resistente à ferrugem para ferro e aço, além disso, também é usado na indústria cerâmica e como fundante na fabricação dos vidrados em azulejos (Baird & Cann 2008).

Por ser tóxico e cumulativo, o Pb causou extensa contaminação ambiental e problemas de saúde em muitas partes do mundo. Estima-se que 0,6% da carga global de doenças seja causada pela exposição ao chumbo, dentre elas estão problemas nos sistemas neurológicos, hematológicos, gastrointestinais, cardiovasculares e renal. As crianças são particularmente vulneráveis aos efeitos neurotóxicos de chumbo, e mesmo em níveis relativamente baixos de exposição podem causar danos neurológicos graves e, em alguns casos, irreversíveis (WHO 2010). O envenenamento pode ocorrer com uma única exposição à produtos de alto teor pelo efeito cumulativo de exposições repetidas à material de teor menor, podendo causar a doença chamada saturnismo.

Os efeitos adversos à saúde são indicados pelos teores no sangue, que causam alterações na pressão sanguínea a partir de 10mg/dL, até a morte em níveis muito altos de 100mg/dL. Para homens adultos, o chumbo no sangue pode causar pressão arterial elevada, hipertensão, derrame e ataque cardíaco, já as mulheres grávidas expostas ao chumbo correm risco de complicações durante a gravidez, período gestacional mais curto e danos ao feto (Beskowitz *et al.* 2008).

7. ISÓTOPOS DE Pb COMO TRAÇADORES GEOQUÍMICOS

A composição isotópica de Pb é uma ferramenta útil para investigar as fontes e a mobilidade do chumbo e outros metais geoquimicamente semelhantes (De vivo *et al.* 2008). Possui quatro isótopos de ocorrência natural com pesos atômicos ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{204}Pb (em ordem crescente de abundância). As razões isotópicas podem diferir para diferentes fontes minerais, e essa propriedade foi explorada em estudos de rastreadores não radioativos para investigar as vias ambientais e metabólicas do chumbo (WHO 2001).

Dos 4 isótopos estáveis, apenas o ^{204}Pb não é radiogênico. Os outros isótopos de Pb (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) são os produtos do decaimento radioativo de três cadeias complexas de decaimento do urânio (^{238}U e ^{235}U) e Tório (^{232}Th), respectivamente (tabela 1). No entanto, os membros intermediários de cada série têm meia vida relativamente curta, portanto geralmente pode ser ignorado quando escalas de tempo geológicas de milhões de anos estão envolvidas (De Vivo *et al.* 2008, Dickin 2005). Assim, materiais derivados de rochas apresentam razões isotópicas distintas entre os isótopos radiogênicos e o ^{204}Pb (razões $^{208,207,206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) em função das quantidades relativas dos elementos radioativos U e Th (elementos “pai”) e de Pb (elemento “filho”) e do tempo decorrido entre a formação da rocha e a liberação do Pb no ambiente, gerando assinatura isotópica distinta que pode ser usada como rastreadora de materiais geológicos (De Vivo *et al.* 2008).

Tabela 1 - Pares pai e filho de urânio e tório.

Decaimento	$t_{1/2}$, Ga	Constante de decaimento λ , anos ⁻¹
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	4,47	$1,55125 \times 10^{-10}$
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	0,704	$9,8485 \times 10^{-10}$
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	14,01	$0,49475 \times 10^{-10}$

Onde $t_{1/2}$ representa tempo de meia vida
Fonte: Dickin (2005).

Uma condição necessária de um traçador é que ele seja conservado em uma ampla gama de condições ambientais. No contexto de provimento de sedimentos fluviais, ele precisa se mover com o sedimento, mas manter sua assinatura original da fonte e permanecer armazenado no sedimento após a deposição (Bird 2011).

O grande potencial dos isótopos de Pb como traçadores geoquímicos provém do fato que fatores que geralmente controlam a partição de isótopos como: diferenças no peso

atômico e no comportamento de oxidação; não desempenham um papel significativo no caso do Pb. Como resultado, o fracionamento dos isótopos de Pb não ocorre durante as operações de mineração ou em processos subsequentes de fundição e outros processos industriais. O Pb liberado no ambiente, portanto, retém a assinatura isotópica do depósito de minério do qual foi originado, a qual é geralmente diferente da assinatura isotópica média do ambiente natural (Bird 2011).

Em seu uso como traçadores geoquímicos, os isótopos de Pb são comumente utilizados como razões isotópicas: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, sendo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ o mais utilizado, porque pode ser determinado precisamente, analiticamente e as abundâncias desses isótopos são relativamente importantes (Komárek *et al.* 2008).

Fontes distintas de Pb são comumente identificadas com base em gráficos bivariados usando as proporções de 3 isótopos por exemplo, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ou ainda $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Utilizando gráficos bivariados, vários autores identificaram fortes tendências lineares nas assinaturas isotópicas de sedimentos de rios ou estuários. Essas tendências lineares são tipicamente interpretadas como uma linha de mistura entre duas fontes distintas de Pb nos sedimentos como *end-members*. Um desses membros finais é geralmente formado por uma fonte significativa de Pb antropogênico, enquanto que o outro membro final corresponde ao componente de Pb geogênico (Bird 2011).

No Brasil, vários estudos foram realizados utilizando os isótopos de Pb como traçadores ambientais. Através de estudos isotópicos em sedimentos, foi possível discriminar a assinatura de contaminação por metais em esgotos domésticos, industriais e estaleiros (Cunha *et al.* 2009, 2018, Geraldés *et al.* 2015, Gioia *et al.* 2006), além de fontes geogênicas oceânicas e terrestres (Cunha *et al.* 2009, Geraldés *et al.* 2015), contaminação de Pb atmosférico (Oliveira *et al.* 2012), combustão de resíduos e carvão (Oskierski *et al.* 2009), mineração (Cunha *et al.* 2009, Marques Jr *et al.* 2006, Moraes *et al.* 2004), além de tintas a base de Pb e materiais de construção com Pb (Mirlean *et al.* 2005) e aerossóis (Bollhöfer & Rosman 2000).

Os estudos isotópicos de Pb se mostraram eficientes mesmo em ambientes com baixa poluição, como em Angra dos Reis (Cunha *et al.* 2018) e em Lagoa Vermelha, no Vale da Ribeira (Oliveira *et al.* 2012), também em sedimentos transportados por águas fluviais (Cunha *et al.* 2009, Geraldés *et al.* 2006), ou em sedimentos de lagos (Gioia *et al.* 2006, Moura *et al.* 2004, Oliveira *et al.* 2012).

Mirlean *et al.* (2005) determinaram as composições isotópicas de Pb na cidade de Rio Grande, no sul do Brasil, em diversos tipos de amostras: aerossóis, solos, cinzas e lascas de tintas de casas antigas e prédios abandonados, em três locais de amostragem (uma vila de pescadores, no centro histórico da cidade e em uma área suburbana) e concluíram que algumas das fontes específicas capazes de causar forte poluição foram tintas à base de Pb, materiais de construção com Pb e processos de fabricação a base de chumbo.

Na região centro-oeste do Brasil, Gioia *et al.* (2006) estudaram depósitos de sedimentos no Lago Paranoa, um reservatório artificial de 44 anos, em Brasília. Os autores discriminaram duas possíveis fontes antropogênicas: uma relacionada as estações de tratamento de esgoto e outra relacionada à liberação de combustíveis para barcos.

No sudeste do Brasil, Cunha *et al.* (2009) estudaram os efeitos da poluição de sedimentos na Baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro, devido à fundição de Zn, esgoto doméstico e atividades portuárias. Os resultados obtidos dos isótopos de Pb demonstraram duas atividades responsáveis pelo Pb transportado ao longo das águas fluviais. O *end-member* A, representado pelas águas do Rio Gaundu e o *end-member* B representando as águas oceânicas. Ambos são misturados como resultado do movimento dentro das águas da baía.

No rio Potengi-Judiai, próximo a cidade de Natal, nordeste do Brasil, Oskierski *et al.* (2009) avaliaram o efeito das emissões antropogênicas na composição isotópica de chumbo dos sedimentos de fundo. Eles conseguiram identificar dois *end-members* geogênicos: rochas proterozóicas e rochas neoproterozoicas, além de contribuições antropogênicas relacionadas a combustão de carvão.

O primeiro estudo no sistema hidrográfico de Belém foi realizado por Moura *et al.* (2004) que determinaram as composições isotópicas de Pb em sedimentos de três áreas distintas: Rio Maguari, Lago da Água Preta e Aterro Sanitário do Áura. Eles comprovaram a existência de Pb antropogênico relacionado as atividades industriais e o desenvolvimento urbano da cidade de Belém. Posteriormente, vários outros estudos ambientais foram realizados no sistema hidrográfico de Belém utilizando isótopos de Pb e serão descritos detalhadamente em um capítulo específico mais adiante.

8. O CHUMBO E AS TINTAS ANTI-INCRUSTANTES

Entre os insumos antrópicos, os metais podem enriquecer em sedimentos estuarinos por meio de tintas anti-incrustantes. As tintas anti-incrustantes são aplicadas aos cascos de navios e a muitas estruturas submersas, incluindo portos, cais, redes de aquicultura, dutos, boias e plataformas de perfuração, para impedir o crescimento de organismos incrustantes como bactérias, macroalgas, mexilhões, crascas, bivalves e invertebrados. A acumulação de lodo, algas e animais aumentam a resistência ao atrito de um barco que se move pela água, resultando em perda de velocidade, maior consumo de combustível e capacidade reduzida de manobra (Costa *et al.* 2016, Paradas & Amado Filho 2007, Singh & Turner 2009, Turner 2010).

Ao longo dos anos, inúmeros métodos foram usados para evitar incrustações, como pitch, alcatrão e revestimento de cobre (Costa *et al.* 2016). O tributilestanho (TBT) era usado como principal biocida em tintas anti-incrustantes, além de cobre (Cu) e Irgarol. No entanto, esses biocidas demonstraram ser tóxicos para a vida aquática, e o TBT, em particular, foi proibido em 2003 e foram implementados regulamentos para eliminá-lo progressivamente em todos os navios até 2008, resultando em uma maior reutilização de tintas à base de Cu (Costa *et al.* 2016, Paradas & Amado Filho 2007, Turner 2010).

O óxido cuproso (CuO_2) é a escolha usual dos pigmentos, embora o tiocianato de cobre [$\text{Cu}(\text{SCN})$] e o óxido de zinco (ZnO) também sejam comumente usados. A taxa de lixiviação é controlada pela cinética da dissolução dos constituintes e por mecanismos pelos quais esses compostos são expostos ao ambiente aquático. Outros constituintes inferiores a 1%, como Cd, Cr, Fe, Ni e Pb, principalmente na forma de óxidos e um ou mais biocidas orgânicos, estão normalmente presentes em tintas anti-incrustantes (Costa *et al.* 2016).

Como a anti-incrustação é efetuada pela lixiviação lenta e controlada de biocidas de tais aplicações, no entanto, concentrações ambientais elevadas desses produtos químicos são mais significativos em ambientes semi-fechados com alta densidade de embarcações, como portos, marinas e estuários, onde o transporte e atracação de embarcações é importante (Singh & Turner 2009, Turner, 2010).

Os compostos de Pb foram adicionados às tintas anti-incrustantes para fornecer resistência à corrosão e aprimorar a secagem, além de fornecer cor e opacidade (Costa *et al.* 2016). O chumbo também foi usado na forma organometálica em tintas anti-incrustantes antes da década de 1970 e mostrou-se particularmente eficaz no combate à incrustação de vermes tubulares. Ao contrário do Cu, os compostos de Pb usados em

tintas (exceto os empregados como biocidas) incluindo cromato de chumbo e carbonato de chumbo, são bastante insolúveis. Assim, maiores concentrações de Pb que Cu (e até certo ponto, Zn) nos fragmentos de tinta de barcos abandonados podem ser atribuídos ao uso histórico do Pb e à sua maior persistência geral. Uma consequência deste último é que, ao contrário do Cu, a concentração de Pb em fragmentos de barcos antigos pode exceder as concentrações nas formulações originais, através da dissolução gradual de componentes mais solúveis da matriz de tinta (Rees *et al.* 2014).

Barcos em vários estados de abandono são comumente observados em planícies entre marés, recifes e manguezais da zona costeira. Eles podem apresentar um risco ambiental, pois são responsáveis por uma perda de habitat, apresentam um risco de aprisionamento para a vida selvagem e podem atuar como fonte local de contaminação. A principal preocupação é que a pintura antiga e descascada possa conter substâncias atualmente com uso restrito ou que foram proibidas desde a sua aplicação, tais como o TBT e compostos de Pb (Rees *et al.* 2014).

Durante a manutenção do navio e a remoção da tinta anti-incrustante por raspagem, jateamento ou mangueira, resíduos finos de partículas de tinta são transportados para o ambiente marinho, onde são intercalados com os sedimentos. Essas partículas são denominadas partículas de tintas anti-incrustantes (APP) são geradas durante a manutenção e limpeza de barcos (este último é realizado dentro e fora da água) são derramadas de estruturas abandonadas e navios ancorados (Costa *et al.* 2016, Singh & Turner 2009, Turner 2010). Embora a composição química, incluindo a composição biocida, das APP usadas sejam semelhantes à da formulação recém-pintada correspondente, é provável que os impactos ambientais das formas de aplicação sejam muito diferentes. O transporte ou localização da APP não está associado ao de uma estrutura artificial. A geração da APP por descamação, desfolhamento, lixamento ou jateamento garante uma maior exposição de constituintes químicos em áreas superficiais (Turner 2010).

Partículas de tinta de vários tamanhos e cores são comuns, tanto nas instalações de manutenção de embarcações quanto nas margens próximas à ancoradouros. Essas partículas são prontamente transportadas para o ambiente aquático local com a água de lavagem e escoamento ou como poeira transportada pelo ar. Seu potencial para o transporte de longo alcance, associado a uma área superficial e erodibilidade relativamente alta, sugere que as partículas de tinta de barco podem representar impactos químicos e biológicos mais difundidos (Singh & Turner 2009).

Paradas & Amado Filho (2007) realizaram um estudo cujo objetivo era determinar se os metais provenientes das tintas anti-incrustantes são transferidos para organismos bentônicos da baía de Guanabara (Rio de Janeiro); os resultados demonstraram que os metais liberados das tintas dos decks e embarcações, estão sendo acumulados pelas algas e isópodas. Isso indica que o revestimento com tinta anti-incrustante é a principal fonte de metais para a biota de marinas em áreas da baía de Guanabara.

Singh & Turner (2009) encontraram em sedimentos de fundo estuarinos próximos a um estaleiro concentrações de Cu e Zn em uma ordem de magnitude maior que as respectivas concentrações naturais. Os cálculos de balanço de massa sugeriram que a amostra foi contaminada em cerca de 1% em peso pelas partículas de tinta. A análise química dos fragmentos de tinta revelou que Cu e o Zn são os elementos mais abundantes na maioria dos fragmentos, consistente com a sua utilização nos principais pigmentos (óxido cuproso, tiocianato de cobre e óxido de zinco) de formulações anti-incrustantes contemporâneas (tabela 2).

Tabela 2 - Concentrações elementares no barco que compõem a pintura e fragmentos de tinta individuais. As concentrações estão em $\mu\text{g g}^{-1}$ e os resultados são mostrados em ordem decrescente da concentração média de metal (e não metal) no composto. AM, SD e GM denotam média aritmética, desvio padrão e média geométrica, respectivamente.

Element	Composite ($n = 3$) AM \pm SD	Fragments ($n = 25$) ^a		
		GM	Minimum	Maximum
Cu	311,200 \pm 20,600	40,490	956	402,100
Zn	114,100 \pm 7660	16,660	1180	261,200
Fe	6770 \pm 401	20,480	2390	341,900
Ca	6380 \pm 562	8300	1420	34,740
Al	2870 \pm 185	3720	195	13,300
Ba	1050 \pm 89	152	5.9	29,200
Sn	550 \pm 27.0	353	31.0	24,890
Pb	525 \pm 33.9	163	13.8	1780
Ti	234 \pm 18.5	271	10.3	4030
Ni	149 \pm 3.9	213	25.9	777
Mn	75.1 \pm 7.3	776	27.4	6470
Sr	43.5 \pm 3.6	350	81.6	1025
Cr	34.0 \pm 1.5	79.5	12.5	1240
Cd	7.56 \pm 1.02	5.74	1.11	74.5
Co	5.49 \pm 0.34	11.9	0.77	917
Ag	nd ^b	34.0	3.45	333
C	179,700 \pm 2300	331,500	123,200	577,900
H	22,000 \pm 300	38,080	13,000	58,600
N	7200 \pm 300	8880	900	18,700
P	3800 \pm 330	1860	17.5	30,920
Total (%)	65.68 \pm 3.27	60.53	39.57	93.14

^a $n < 25$ for Ag, Cr, Mn, Ni and Sr.

^b Not detected in the composite.

Fonte: Singh & Turner (2009).

O estudo de fragmentos de tintas de instalações recreativas no Reino Unido, revelou concentrações de Cu e Zn em peso seco, 35% e 15% respectivamente, concentrações semelhantes às encontradas nas formulações originais das tintas (Turner 2010). Segundo o autor, uma consequência direta da presença de APP em sedimentos decorrentes de manutenção de embarcações ou de aterros de navios é um aumento nos níveis de biocidas e metais vestigiais, frequentemente para concentrações acima das diretrizes de qualidade, nos ambientes bentônicos e intertidais. É provável que os níveis intersticiais de metais traços sejam compensados, em certa medida, por interações

subsequentes com sedimentos ambientais, incluindo precipitação de espécies pouco solúveis e adsorção de metais a óxidos e matéria orgânica da superfície do sedimento (Figura 5) (Turner 2010).

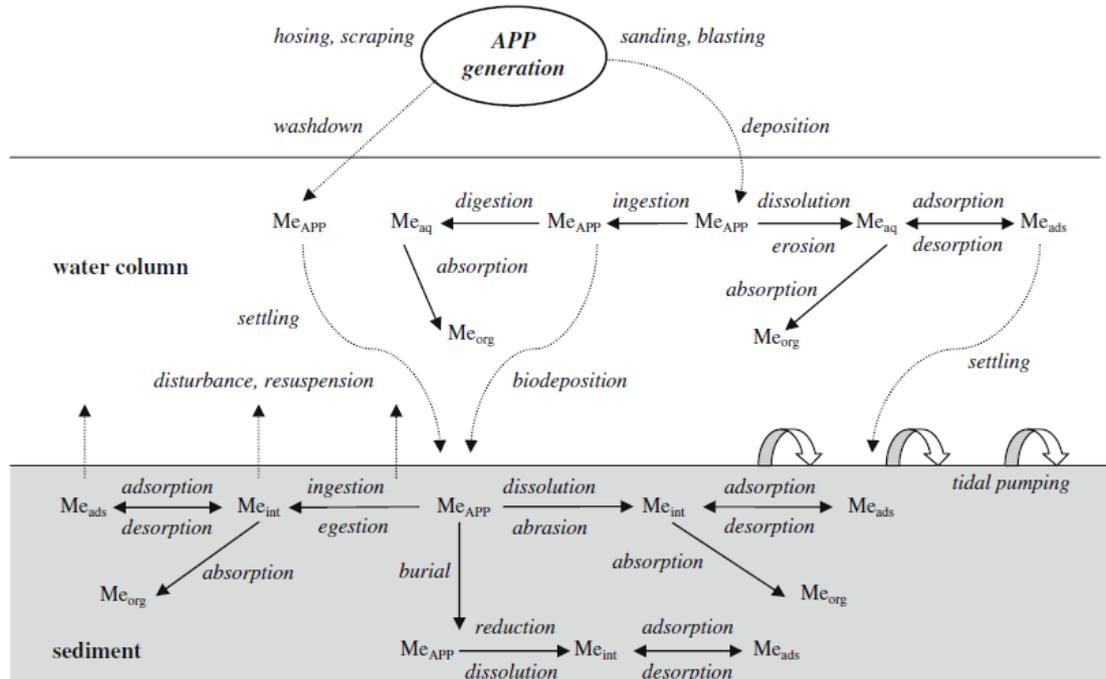


Figura 5 - Vias biogeoquímicas de um biocida inorgânico (Me) persistente, derivado da APP usada, na coluna de água e no ambiente bentônico da zona costeira. Os subscritos definem os diferentes compartimentos onde o biocida pode ser localizado (APP, partículas de tinta anti-incrustantes usadas; aq, fase aquosa; ads, adsorvidos em sedimentos; int, águas intersticiais; org, acumulados por organismos). Fonte: Turner (2010).

Turner (2014) realizou um experimento onde fragmentos de tinta contendo chumbo, coletados de barcos abandonados foram triturados e adicionados em diferentes quantidades em aliquotas de sedimentos estuarinos limpos, a fim de examinar a mobilidade e a bioacessibilidade do Pb. Eles evidenciaram um aumento na mobilização do Pb pela água do mar quando aumentado a quantidade de tinta presente, mas a porcentagem total de chumbo foi maior a partir de sedimentos sem tinta. Para o autor, a menor porcentagem de mobilidade e bioacessibilidade em sedimentos sem tinta é atribuída à solubilidade do Pb na matriz da tinta. Embora a mobilidade seja baixa, prevê-se que os sedimentos contaminados com menos de 0,2% de tinta resultem em concentrações dissolvidas que excedem os padrões de qualidade de água disponíveis.

De maneira semelhante, Rees *et al.* (2014) analisaram fragmentos de tinta descascada de barcos abandonados em planícies de lama entre marés de dois estuários no

leste da Inglaterra, por de fluorescência de raios- x e por ICP-MS. Os resultados revelaram altas concentrações de Cu, Pb e Zn na pintura descascada. Entre os metais considerados, o Pb foi uma das maiores preocupações devido à sua presença em uma grande variedade de tintas e sua persistência ambiental relativamente alta e alta toxicidade para a vida aquática, aves aquáticas e seres humanos.

Um estudo realizado em resíduos de tinta anti-incrustante em estaleiros no sul do Brasil, por Costa *et al.* (2016), teve como objetivo avaliar as variações sazonais de metais lábeis (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni) na fração fina de sedimentos de portos, marinas e estaleiros. As maiores concentrações de Cu e Zn nos sedimentos das áreas dos estaleiros foram consistentes com a composição química das tintas mais utilizadas. Uma alta correlação entre Cu e Zn pode indicar que eles podem ter a mesma fonte, tintas anti-incrustantes. No caso do Pb, seus níveis foram correlacionados com Cu e Zn e, em menor grau, com Cr e Ni. Os dados foram comparados com as concentrações de metais traços nos sedimentos marinhos estabelecidos pelas tabelas de referência da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA); que indicam os níveis de toxicidade do sedimento. Os níveis lábeis de Cu, Zn e Pb se mostraram acima dos valores estabelecidos pelo NOAA, mostrando que essas áreas precisam de atenção com relação à entrada de resíduos de tintas anti-incrustantes, óleo diesel marítimo e lubrificantes.

9. ESTUDOS GEOQUÍMICOS DE Pb NO SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM

A contaminação dos sedimentos de fundo pode ser quantificada pela avaliação dos índices de contaminação calculados a partir de valores de *background* ou de referência. Entretanto, esses valores não são os mais apropriados na avaliação de riscos ecológicos. Um protocolo canadense estabeleceu dois critérios orientativos de qualidade de ecossistemas aquáticos a partir da quantificação das substâncias químicas em sedimentos de fundo. O primeiro limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos a biota, denominado de *TEL (Threshold Effect Level)* e o segundo limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso a biota, denominado de *PEL (Probable Effect Level)*. Esse protocolo gerou um guia de qualidade de sedimentos (SQG) como indicadores de qualidade e foi adotado no Brasil em 2004, para a avaliação de qualidade de sedimentos, quando o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução CONAMA nº 344/2004, que estabeleceu as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras (tabela 3).

Tabela 3 - Valores TEL e PEL para o Pb. Fonte: Resolução Conama nº 344/2004.

Poluente	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco)			
	Água doce		Água salobra	
Chumbo - Pb (mg/kg)	TEL	PEL	TEL	PEL
		35	91,3	46,7

Visando avaliar a qualidade dos sedimentos de fundo na orla de Belém, considerando o lançamento de esgoto *in natura*, doméstico e de resíduos industriais, Corrêa & Pereira (2002) estudaram duas áreas, uma ao longo da orla de Belém, entre os Canais do Una e do Val de Cans (Área 1), que são canais que desaguam na baía do Guajará e que são consideradas impactados, devido a maior influência antropogênica; e outra área próxima a ilha do Combu, na foz do rio Guamá (Área 2), fora da influência direta dos canais de drenagem de Belém. No que se refere à área 1 a concentração média de chumbo total dos sedimentos foi de 38,3 mg kg⁻¹. O ponto Una 5 (desembocadura do canal do Una), foi o que apresentou a maior concentração total de chumbo (50 mg kg⁻¹). A fração trocável (23 mg kg⁻¹) dos sedimentos nessa área corresponde a 58,7% da concentração total, ou seja, boa parte encontra-se na fração biodisponível. Os sedimentos da área 2 apresentam um valor médio da concentração total de chumbo de 54,5 mg kg⁻¹,

ficando, surpreendentemente, acima do teor médio para as amostras da Área 1. A fração trocável média ($14,8 \text{ mg kg}^{-1}$) representa 27,2% da concentração total média para os sedimentos da Área 2.

Um estudo realizado na orla de Icoaraci – PA (Carvalho 2002) corrobora com a pesquisa de Corrêa & Pereira (2002), onde os maiores teores de ferro, manganês, cobre, níquel, cromo e zinco foram observados na baía do Guajará do que próximo a Ilha do Cumbu, sugerindo um enriquecimento devido a maior influência antropogênica que a baía recebe. Entretanto, observa-se também um aumento na concentração desses metais a medida em que os pontos de amostragem se aproximam do rio Guamá, comportamento esse, provavelmente devido a influência antrópica oriunda do despejo de esgoto *in natura* da cidade na baía do Guajará.

Com o intuito de avaliar o grau de contaminação dos sedimentos da baía do Guajará, principalmente os pontos próximos da margem das Ilhas das Onças, Jararaquinha, Mirim, Jutuba e próximo ao Canal Val de Cans, Saraiva (2007) realizou análises sedimentológicas, mineralógicas e químicas em sedimentos de fundo superficiais e testemunhos de aproximadamente 50 cm de profundidade. Segundo o autor, as concentrações dos metais analisados nos sedimentos superficiais de fundo estão abaixo dos índices PEL. Entretanto, para Pb, Cr, Ni e Mn os resultados foram superiores aos índices TEL e sugerem influência antropogênica. O Pb total nas amostras superficiais apresentou valor médio de $33 \pm 4,9 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o valor mínimo $28,3 \text{ mg kg}^{-1}$ encontrado próximo a Ilha das Onças e o valor máximo de $42,9 \text{ mg kg}^{-1}$ no ponto identificado como IJA, localizado na ilha Jararaquinha (figura 6).

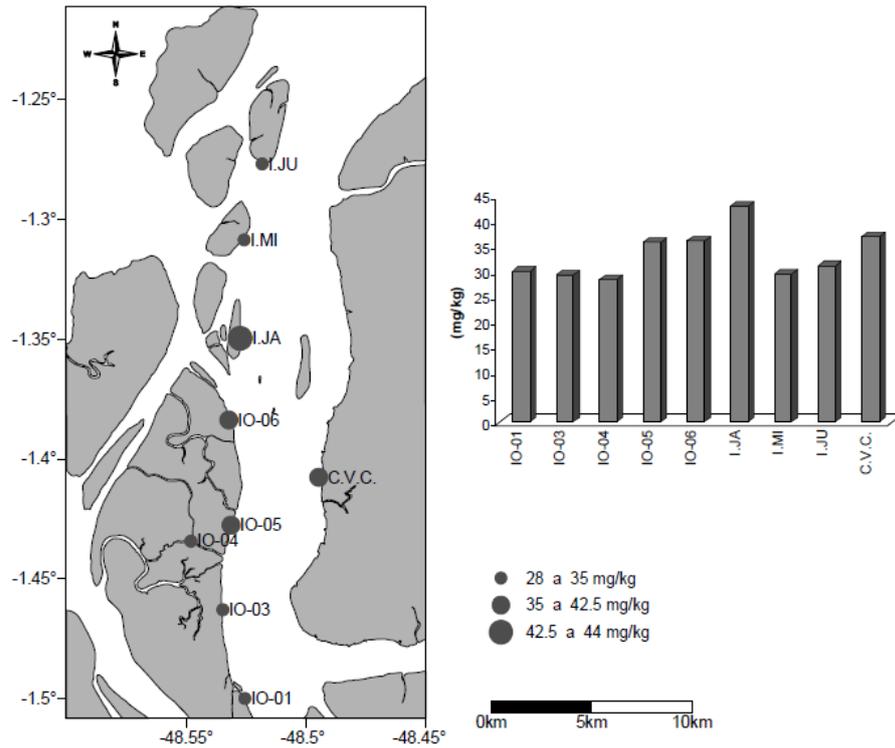


Figura 6 - Distribuição da concentração de Pb total nos sedimentos superficiais da baía do Guajará. Fonte: Saraiva (2007).

Nascimento (2007) avaliou a concentração de metais nos sedimentos de fundo do rio Guamá, tanto para margem direita (orla de Belém), quanto para a margem esquerda (região das ilhas: Cumbu e Grande). Foram identificadas concentrações médias homogêneas em ambos os lados do rio, tanto para fração total quanto parcial, fornecendo valores de 43-45 mg kg⁻¹, 16-18 mg kg⁻¹, 16 mg kg⁻¹ e 12-13 mg kg⁻¹ para as frações totais de Cr, Pb, Ni e Cu respectivamente. Para as frações trocáveis dos respectivos metais, foram identificados valores de 19-21 mg kg⁻¹, 14-15 mg kg⁻¹, 13-14 mg kg⁻¹ e 9 mg kg⁻¹.

Santos *et al.* (2012) afirmam que os sedimentos das duas margens do rio Guamá apresentam uma mesma tendência de leve diminuição das concentrações de metais pesados em direção a jusante (direção da baía), entretanto no lado sul das ilhas da margem esquerda, observa-se uma tendência contrária com aumento das concentrações nessa mesma direção. Essas diferenças retratam provavelmente variações na hidrodinâmica do sistema aquático do rio Guamá com o efeito conjugado da correnteza e das marés.

Holanda (2010) ao analisar as concentrações totais dos metais na baía do Guajará relata que as maiores concentrações de Pb foram encontradas no sul da área, na margem esquerda e próximo a orla de Belém. Nas proximidades do canal do Una, porto de Miramar e terminal da Sotave as concentrações variaram entre 29 e 34 mg kg⁻¹ e na desembocadura do Maguari entre 40 e 44 mg kg⁻¹, seguindo o padrão geral apresentado

pelos metais, as menores concentrações estão no rio Guamá, com variação de 14 a 24 mg kg⁻¹.

Para os sedimentos da margem oeste da baía do Guajará, Oliveira *et al.* (2015) identificaram concentrações totais de metais traço relativamente homogêneas de uma amostra para outra e que seguem a mesma ordem de abundância com Zn (valor médio de 69,3 ± 15,4 mg kg⁻¹), Cr (valor médio de 55,6 ± 17,4 mg kg⁻¹), Pb, Cu e Ni tendo valores similares de 25,3 ± 5,4 mg kg⁻¹, 22,4 ± 5,5 mg kg⁻¹, 19,8 ± 6,6 mg kg⁻¹, respectivamente.

A compilação dos dados de teor de metais pesados obtidos nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará mostra que os teores mais elevados dos metais estão localizados sobretudo na orla de Belém, margem leste da baía e sugere que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas aos canais que conduzem esgoto *in natura* para a baía, que funciona como sumidouro de metais pesados naturais e antropogênicos. A distribuição das concentrações dos metais pesados no rio Guamá demonstra claramente que o mesmo ainda é pouco afetado por fontes antropogênicas, no entanto, a margem direita do rio Guamá, há uma pequena influência antropogênica na desembocadura do rio Aurá (Santos *et al.* 2012).

10. ESTUDOS DE ISÓTOPOS DE Pb NA BAÍA DO GUAJARÁ

As primeiras análises isotópicas de Pb com objetivo ambiental na região de Belém foram realizadas em aerossóis coletados no Distrito de Icoraci, no âmbito de um estudo de mais de 70 locais dos diversos continentes do hemisfério sul (Bollhöfer & Rosman 2000). As assinaturas isotópicas encontradas foram: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,150 \pm 0,001$; $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,427 \pm 0,001$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,92 \pm 0,02$ com uma concentração de chumbo de $33 \pm 9 \text{ ng/m}^3$. A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,150$ é a menor assinatura encontrada nesta região até hoje, e vem sendo utilizada como referência para a assinatura isotópica do componente de Pb antropogênico nos trabalhos realizados na região de Belém.

No mesmo período, vários estudos de assinatura isotópica de Pb em sedimentos por Belúcio (1999), Carvalho (2001), além de outras dissertações e teses, foram realizados e reunidos em um artigo de síntese por Moura *et al.* (2004).

Em sedimentos de fundo do Lago da Água Preta, principal reservatório de água potável de Belém, os menores valores de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e as maiores concentrações de metais pesados foram observados nas ramificações do lago, próximas das zonas de ocupação urbana. As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais altas foram encontradas próximos a barragem do lago, afastado das zonas urbanizadas e que recebe influência constante da água bombeada do rio Guamá (tabela 4).

Tabela 4 - Grupos de amostras discriminadas com base na razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do lago Água Preta. Fonte: Carvalho (2001).

Grupos	Intervalo dos valores da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Localização dos pontos de amostragem
Grupo 1	1,16568-1,17581	Imediações dos bairros Guanabara e Águas Lindas, próximos a Rodovia BR 316
Grupo 2	1,19428-1,19220	Imediações da barragem e da adutora
Grupo 3	1,18666-1,18804	Trechos intermediários às duas áreas anteriores

No rio Maguari, a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras variou entre 1,20 na desembocadura e valores inferiores a 1,17 para as amostras mais a montante. Os valores mais altos foram atribuídos à erosão das rochas, enquanto os menores foram atribuídos a contribuição de fonte de chumbo antropogênico (atividades industriais e/ou ocupação urbana). Em particular, próximo a nascente do rio Maguari, uma indústria cerâmica operou por vários anos e substâncias a base de chumbo foram usadas na fabricação do revestimento vitrificado da cerâmica. Os sedimentos de fundo coletados a proximidade

desta fábrica forneceram as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixas entre 1,16 a 1,18 (figura 7).

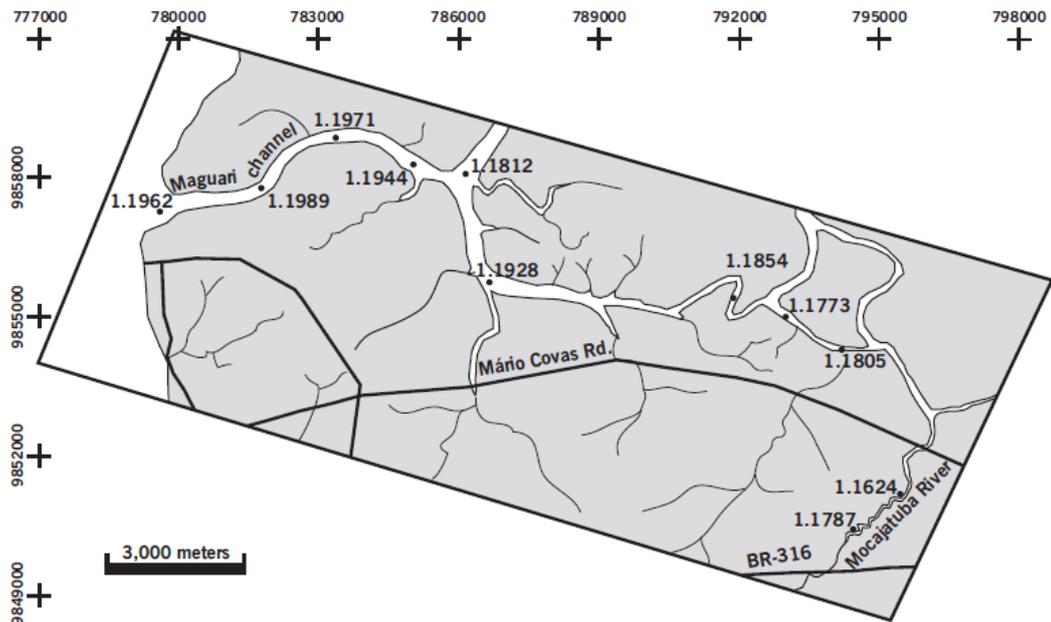


Figura 7 - Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos do Canal do Maguari. Fonte: Moura *et al.* (2004).

Nascimento (2007) e Santos *et al.* (2012) caracterizaram a assinatura isotópica de chumbo da baía do Guajará e Rio Guamá. Os autores definiram dois grupos de dados bastante distintos, sendo um com concentrações e composições isotópicas homogêneas ($[\text{Pb}]_{\text{total}} \approx 16-18 \text{ mg kg}^{-1}$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,20$), características das amostras do rio Guamá e um outro, na baía do Guajará, com concentrações mais heterogêneas e composição isotópica variando em função da concentração ($28 \text{ mg kg}^{-1} < [\text{Pb}]_{\text{total}} < 46 \text{ mg kg}^{-1}$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,186$). Segundo os autores, na baía do Guajará, as composições isotópicas indicam que o aumento da concentração de Pb é devido à presença de um componente antropogênico nos sedimentos de fundo principalmente ligado a fonte de despejo de efluentes domésticos e industriais na baía. No rio Guamá, as assinaturas isotópicas apontaram contribuição antropogênicas apenas localmente associados a influência do rio Aurá que recebe efluentes do principal aterro sanitário de Belém.

Oliveira *et al.* (2013) estudaram as composições isotópicas encontradas em sedimentos de fundo e em amostras biológicas (poliquetas e oligoquetas) coletadas na baía do Guajará (terminal miramar e desembocadura do canal do Una) e rio Guamá (desembocadura do canal Tucunduba). Os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do rio Guamá de 1,193 foi ligeiramente inferior ao valor de 1,196 determinado por

Santos *et al.* (2012) para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ geogênica nos sedimentos de fundo desse rio. Essa diminuição indicou que provavelmente os efluentes domésticos drenados pelo igarapé Tucunduba está contribuindo com chumbo de origem antropogênica para o rio Guamá. Na margem leste da baía do Guajará (desembocadura do Canal do Una), o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,167 permite inferir que o canal do Una, está contribuindo com chumbo para os sedimentos da baía do Guajará também através dos despejos de efluentes domésticos. No terminal Miramar, também na margem leste da baía do Guajará, o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,188 está relacionado às atividades do Terminal Petrolífero de Miramar, haja vista, que produtos originados de petróleo têm potencial de disseminação de chumbo para o meio ambiente.

Na margem oeste da baía do Guajará (setor das ilhas), Carvalho (2012) realizou um estudo onde foram combinados os teores de metais com a razão isotópica de Pb para tentar estabelecer se havia variações temporais ao longo dos testemunhos para evidenciar um registro histórico, porém não foi constatada praticamente nenhuma variação. Os valores da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos variaram entre 1,186 e 1,199 e representaram variações de assinatura isotópica de Pb em função das diversas fontes naturais. Uma assinatura isotópica média de $1,193 \pm 0,004$ pode ser alocada como valor do *background* para a baía do Guajará, a qual é um pouco mais baixa que o valor médio de 1,196–1,20 previamente apontado para a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do Pb geogênico no rio Guamá por Santos *et al.* (2012).

Os estudos isotópicos de Pb realizados por Santos *et al.* (2012), Oliveira *et al.* (2015; 2016) e Oliveira (2016) nos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará confirmaram uma contribuição antropogênica de Pb, porém, esta contribuição ainda é muito incipiente e até o momento não apresenta nenhum risco ambiental. A acumulação de Pb de origem antropogênica está relacionado aos processos recentes que se tornaram mais eficientes nos últimos 10 anos. Considera-se que tais alterações podem estar ligadas ao rápido crescimento da população da cidade de Belém na última década (figura 8).

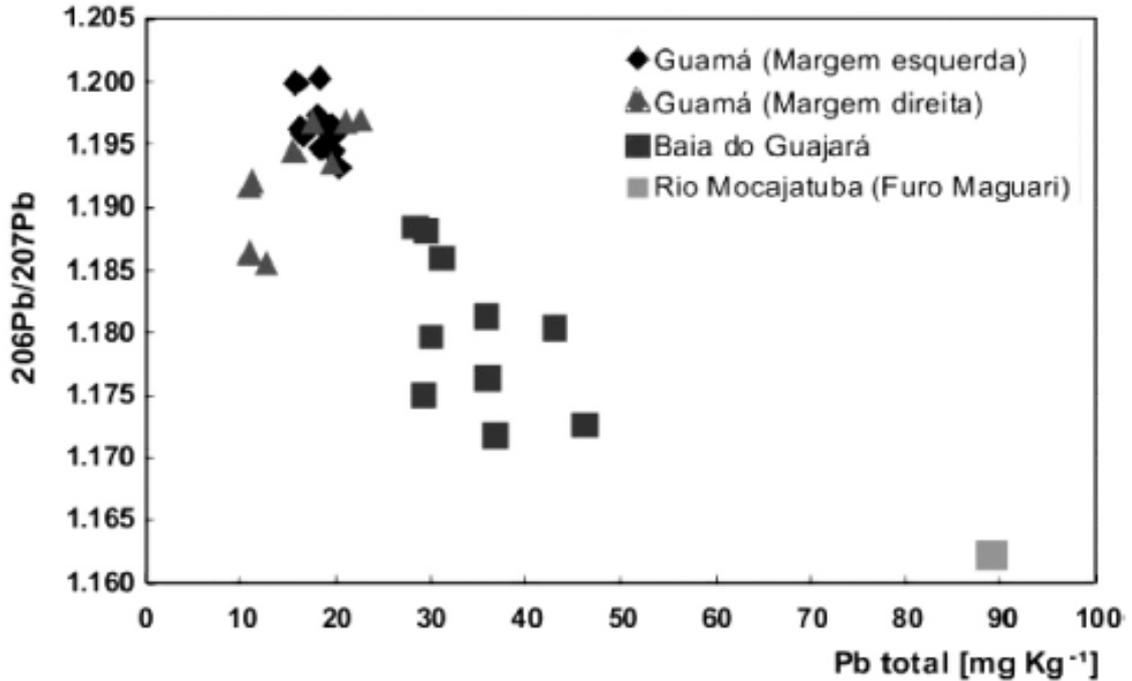


Figura 8 - Diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) vs concentração de Pb (mg kg^{-1}), para a fração fina dos sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da Baía do Guajará, junto com a amostra de sedimento do rio Mocajuba. Fonte: Santos *et al.* (2012).

Por fim, Oliveira *et al.* (2016) avaliaram a extensão da ação antrópica sobre a distribuição de chumbo no sistema estuarino da região de Belém, por meio do estudo da concentração e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da margem esquerda da baía do Guajará e do rio Carnapijó, localizado em uma área mais afastada da influência da cidade de Belém e material em suspensão (MS) nas margens direita e esquerda de Belém. As assinaturas isotópicas do MS margem direita ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,188$) e margem esquerda ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,174$) da baía do Guajará mostraram que o material em suspensão é um mecanismo eficiente de transporte do chumbo proveniente dos efluentes domésticos e industriais da cidade de Belém para a margem esquerda de da baía, em razão dos efeitos de maré da confluência com o rio Guamá (figura 9).

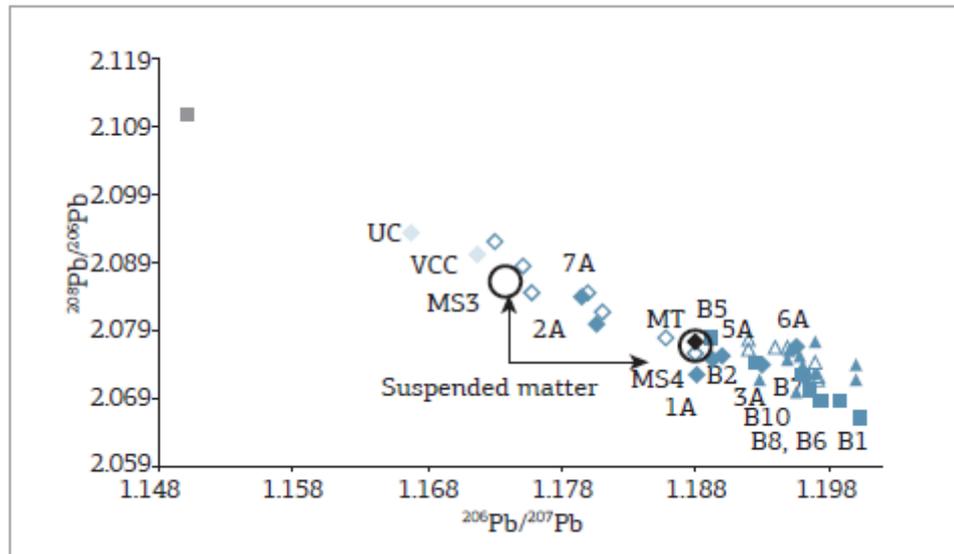


Figura 9 - Diagrama de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo, material em suspensão e aerossóis de Belém. MS3: material em suspensão da margem esquerda da orla de Belém e MS4: material em suspensão da margem direita da orla de Belém. Fonte: Oliveira *et al.* (2016).

11. MATERIAIS E METÓDOS

11.1 AMOSTRAGEM

Para o estudo, foram utilizadas amostras de sedimentos de fundo, de material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de casco junto com tinta proveniente de embarcações ativas e inativas (figura 10, 11), coletadas nas proximidades de estaleiros ao longo da orla de Belém e rio Maguari. Foram aproveitadas as coletas realizadas pelo doutorando do PPGG UFPA, Robledo Guimarães, cuja pesquisa é intitulada “Avaliação dos marcadores metálicos Cu, Zn, Pb, Cr e Ni de contaminação por tintas anti-incrustantes”. Também foram realizadas coletas de amostras de sedimentos de fundo nas imediações do canal do Una.

Os locais de amostragem foram escolhidos em áreas sob uma possível influência da contaminação dos sedimentos de fundo por tintas anti-incrustantes, em frente aos principais estaleiros da orla de Belém na margem leste da baía do Guajará e do rio Maguari, com distâncias entre os estaleiros, variando de 130 metros a 2 km no setor sul da orla de Belém, 1,3 a 4,5 km no setor norte da orla de Belém (próximo ao distrito de Icoaraci) e de 1 a 4,6 km no rio Maguari.

11.1.1. Coleta de sedimentos de fundo

Os pontos de coleta dos sedimentos de fundo foram divididos entre os seguintes setores:

- Amostra coletada na Ilha da Barra, no meio da baía do Guajará;
- Amostras coletadas nos estaleiros da desembocadura do rio Maguari;
- Amostras coletadas nos estaleiros e na foz do rio Paracuri, no setor norte da orla de Belém;
- Amostras coletadas nos estaleiros e na desembocadura do canal do Una, no setor sul da orla de Belém;

Foram coletados sedimentos de fundo em 13 pontos de amostragem, sendo um ponto na Ilha da Barra, considerado um ponto com nenhuma influência antropogênica, pois fica localizado no meio da baía do Guajará; dez pontos em estaleiros, um na desembocadura do canal do Una, além de um ponto na foz do rio Paracuri (tabela 5).

Em 3 dos 13 locais de amostragem, foram coletadas 2 ou 3 amostras de sedimento de fundo dos estaleiros e do canal do Una com objetivo de avaliar uma possível variação em pequena escala das composições isotópicas dentro de uma mesma área. Foram coletadas 2 amostras no estaleiro Amacon-2 e 3 amostras no estaleiro ABS Naval e 3

amostras no canal do Una com distâncias variando de 40 a 200 metros entre os pontos amostrados.

No caso da desembocadura do canal do Una, o objetivo principal é verificar a composição isotópica do Pb nos sedimentos sob influência direta dos efluentes domésticos de Belém.

Foram feitas em cada estação de coleta, amostragens de sedimentos de fundo superficiais, que correspondem aos primeiros 10 cm. A coleta foi feita com o auxílio de uma pá e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos tipo *zip lock*. Os sedimentos coletados foram acondicionados nos sacos plásticos e encaminhados aos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, para análise.

11.1.2. Coleta do material em suspensão

O objetivo em analisar o MPS é avaliar um possível transporte de Pb nos sedimentos ao longo da baía através da hidrodinâmica das águas da região.

O material particulado em suspensão foi coletado no mesmo local de amostragem dos sedimentos de fundo correspondentes e através de coleta direta com uso de garrafas plásticas e durante a maré baixa. Foram realizados coletas em 6 pontos de amostragem; 5 nas proximidades dos estaleiros e 1 na Ilha da Barra.

11.1.3. Coleta dos fragmentos de embarcações

A amostragem de fragmentos de embarcações tem como objetivo avaliar uma possível contribuição pontual de Pb pelas tintas anti-incrustantes e decomposição das cascas nos sedimentos de fundo e MPS na orla de Belém e no rio Maguari.

As amostras de fragmentos de casco+tinta foram colhidas por raspagem em embarcações ativas e inativas. Essas amostras foram acondicionadas em sacos plásticos zip-lock. As embarcações geralmente levam uma camada de zarcão (Pb_3O_4), que se trata de um produto que serve de fundo protetor com função anticorrosiva e de uniformização de superfície e tem coloração vermelha. Os 4 fragmentos de casco+tinta possuíam pouca tinta, com exceção do fragmento C5, todos os demais possuíam uma coloração vermelha, provavelmente devido ao zarcão. Os fragmentos C1, C2 e C3 também mostravam um estado avançado de oxidação. O fragmento C5 era o fragmento com a maior quantidade de tinta aparente (coloração azul, verde e branco). Por conta disso, não foi possível separar a

tinta e zarcão do casco na ocasião da pulverização das amostras, sendo triturado em conjunto casco e tinta (figura 12).



Figura 10 - Exposição de embarcações com tintas anti-incrustantes e fragmentos de tinta na baía do Guajará e rio Maguari. A: Fragmentos de embarcações; B: Casco de navio com tinta anti-incrustante e com incrustação; C: Embarcação em estado deterioramento; D: Embarcação abandonada.



Figura 11 - Embarcações abandonadas ao longo da baía do Guajar e rio Maguari. A: Fragmentos de embarcao abandonada; B: Restos de embarcaes; C: Casco de navio; D: Embarcaes abandonadas vistas de outro ngulo.

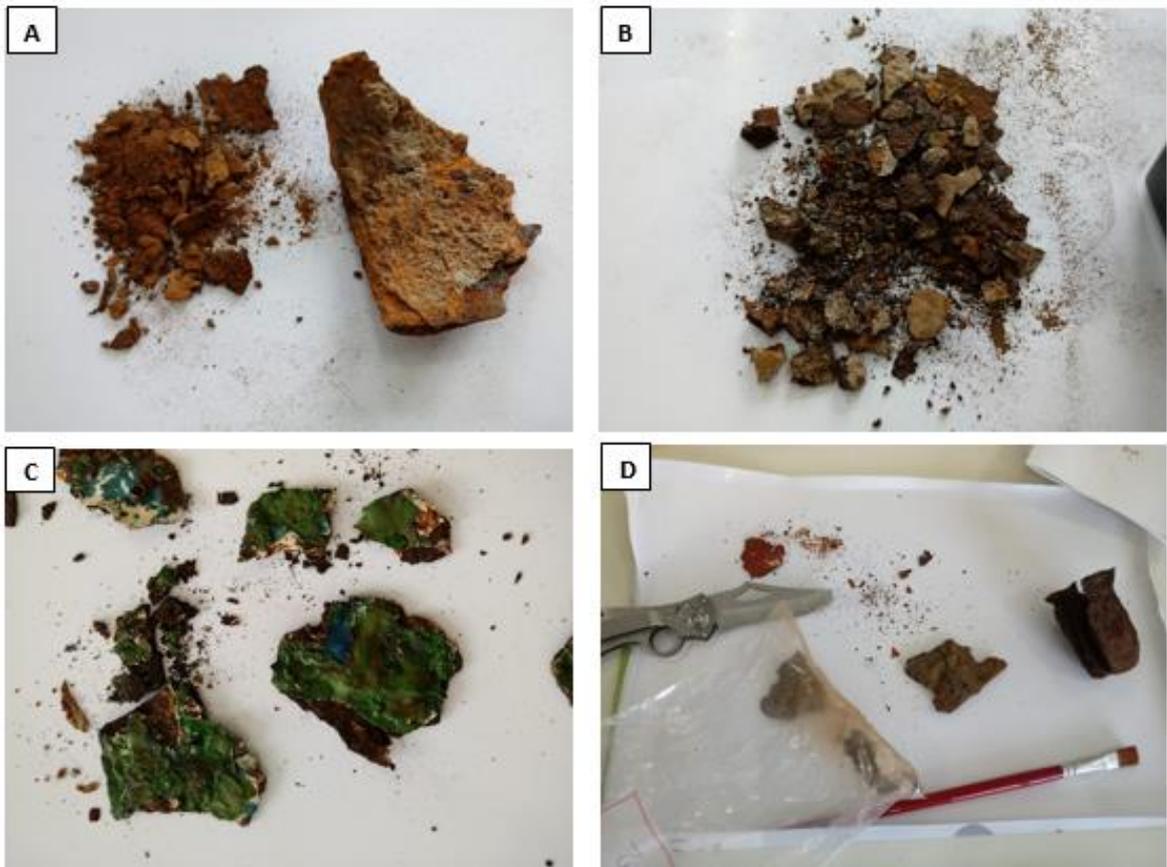


Figura 12 - Fragmentos de casco de navio coletados. A: Amacon; B: Estaleiro Pintando; C: Cemitério de embarcações; D: ABS Naval.

Tabela 5 - Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta de sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de casco com tinta.

Ponto	Amostra	Código	Latitude	Longitude	Região
Estaleiro Amacon	Sedimento de fundo e MPS	P1	01°24'55,1" S	48°29'41,1" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Pintando	Sedimento de fundo e MPS	P2	01°19'18,6" S	48°29'11,2" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro ABS Naval	Sedimento de fundo	P3 PA	01°17'28" S	48°29'01" O	Foz do rio Maguari
Estaleiro ABS Naval	Sedimento de fundo	P3 PB	01°17'30" S	48°29'07" O	Foz do rio Maguari
Estaleiro ABS Naval	Sedimento de fundo e MPS	P3 PC	01°17'26,7" S	48°29'00,4" O	Foz do rio Maguari
Estaleiro Rio Maguari	Sedimento de fundo e MPS	P4	01°17'05,8" S	48°26'04,5" O	rio Maguari
Cemitério de Embarcações e Estaleiro ativo	Sedimento de fundo e MPS	P5	01°17'23,4" S	48°28'34,9" O	rio Maguari
Ilha da Barra	Sedimento de fundo e MPS	P6	01°21'22" S	48°30'9,3" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Reicon	Sedimento de fundo	P8	01°25'33,1" S	48°29'37" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Padre Julião	Sedimento de fundo	P9	01°25'37,2" S	48°29'36,7" O	Orla de Belém – Setor Sul
Canal do Una	Sedimento de fundo	P12 PA	01°25'06" S	48°29'35" O	Orla de Belém – Setor Sul
Canal do Una	Sedimento de fundo	P12 PB	01°25'08" S	48°29'37" O	Orla de Belém – Setor Sul
Canal do Una	Sedimento de fundo	P12 PC	01°25'8,7" S	48°29'38,6" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Amarena	Sedimento de fundo	P13	01°24'33,8" S	48°29'40,7" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Rio Guajará	Sedimento de fundo	P14	01°20'53,3" S	48°28'55,3" O	Orla de Belém – Setor Norte
Foz do Rio Paracuri	Sedimento de fundo	P15	01°19'19,8" S	48°29'5,3" O	Orla de Belém – Setor Norte
Amacon 2	Sedimento de fundo	P16 PA	01°21'35" S	48°28'58" O	Orla de Belém – Setor Norte
Amacon 2	Sedimento de fundo	P16 PB	01°21'32" S	48°28'58" O	Orla de Belém – Setor Norte
Estaleiro Amacon	Fragmentos de casco com tinta	C1	01°24'55,1" S	48°29'41,1" O	Orla de Belém – Setor Sul
Estaleiro Pintando	Fragmentos de casco com tinta	C2	01°19'18,6" S	48°29'11,2" O	Orla de Belém – Setor Norte
Estaleiro ABS Naval	Fragmentos de casco com tinta	C3	01°17'26,7" S	48°29'11,2" O	Foz do rio Maguari
Cemitério de Embarcações e Estaleiro ativo	Fragmentos de casco com tinta	C5	01°17'23,4" S	48°28'34,9" O	rio Maguari

12. PROCEDIMENTOS LABORATÓRIAS

As amostras de sedimento de fundo foram colocadas em estufa a 60°C para secar. Em seguida foram desagregadas com gral de ágata, levadas ao ultrassom e peneiradas com peneira de cobre granulometria 63µm, para separação fina (silte + argila) da fração areia. A fração fina (< 63 µm) foi acondicionada em frascos de acrílico (figura 13).



Figura 13 - Procedimentos realizados durante o preparo de amostras dos sedimentos. A: sedimento coletado; B: Desagregação das amostras em ultrassom; C: Decantação da fração fina; D: Amostras após secas em estufa a 60 °C.

As amostras de MPS foram deixadas em repouso por alguns dias para decantação do material em suspensão. As amostras foram secas e acondicionadas em um recipiente de acrílico.

A tinta dos fragmentos de casco+tinta foram raspadas e pulverizadas em gral e pistilo manual, por fim, todas foram passadas em peneira (< 63 µm) em seguida transferidas para um recipiente de acrílico.

12.1 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇO NA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DOS SEDIMENTOS DE FUNDO

Para a determinação da concentração dos metais na fração biodisponível, as amostras de sedimento de fundo, foram peneiradas com peneira plástica com malha de tecido ($<63\mu$). A extração dos metais foi realizada no laboratório comercial SGS GEOSOL (Belo Horizonte – MG). As amostras passaram por um processo de lixiviação ácida com água régia (HCl + HNO₃ proporção 3:1). As concentrações 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 0,01% Al, 1 mg kg⁻¹ para o Ba, Cr, Cu, Ni e Zn, 3 mg kg⁻¹ para o Pb e V e 0,01% para o Fe.

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%), Ni (98%), Pb (99%), V (77%) e Zn (92%).

Os resultados foram cedidos pelo aluno de doutorado do PPGG UFPA, Robledo Guimarães.

12.2 ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb POR ICP-MS

Visando avaliar possíveis diferenças nos resultados, uma vez que uma única análise não fornece informações sobre a variabilidade dos resultados, foram realizadas análises nos sedimentos de fundo e fragmentos de casco+tinta com réplicas (duplicatas e triplicatas) de 12 amostras (sedimentos de fundo) e 4 amostras (fragmentos) para realizar o procedimento analítico completo. As réplicas passaram pelo processo de lixiviação, separação cromatográfica e análise isotópica. Geralmente os resultados individuais obtidos para um conjunto de medidas são raramente iguais, assim sendo, normalmente consideramos que o “melhor” resultado é o valor central do conjunto, isso nos permite estimar as incertezas associadas ao valor central. Além das incertezas analíticas, as variações isotópicas podem eventualmente ser provocadas por heterogeneidade do material pois, embora os sedimentos possam ser mais homogêneos, os fragmentos de casco+tinta podem apresentar diferenças significativas nas réplicas.

12.2.1 Abertura das amostras (Lixiviação de Pb)

Cerca de 1g de amostra (fração fina) foi lixiviada em tubo de centrífuga com HNO_3 5N bidestilado por 24 horas sob agitação automática. O sobrenadante foi transferido para um cadinho e evaporado em chapa quente à 100°C até a secura. Após esta etapa o resíduo seco foi dissolvido com HBr 8N tetradestilado e novamente evaporado na chapa à 60°C . Após a secura 600 μL de HBr 0,5N tetradestilado foram adicionadas no resíduo (figura 14). Esse procedimento foi utilizado para todos os tipos de amostras (sedimento de fundo, MPS e fragmento de casco + tinta).



Figura 14 - Etapas da lixiviação das amostras de sedimento de fundo, MPS e Casco + tinta.

12.2.2 Separação Cromatográfica de Pb

A separação cromatográfica do Pb foi realizada em uma coluna de teflon preenchida com resina de troca iônica do tipo Dowex[®] AG 1x8 (240-400 mesh), segundo o procedimento experimental descrito por Lafon *et al.* (1993) e Oliveira *et al.* (2016). A resina Dowex[®] AG 1x8 foi limpa com água ultrapura e HCl 6N tridestilado, 10 vezes alternadamente, e o condicionamento foi realizado com HBr 0,5N. O Pb foi coletado com HCl 6N tridestilado, ao qual é adicionado 1,5 mL de HNO_3 2% bidestilado e 200 μL de

uma solução de Tálcio para posterior análise isotópica por espectrometria de massa ICP-MS (figura 15).

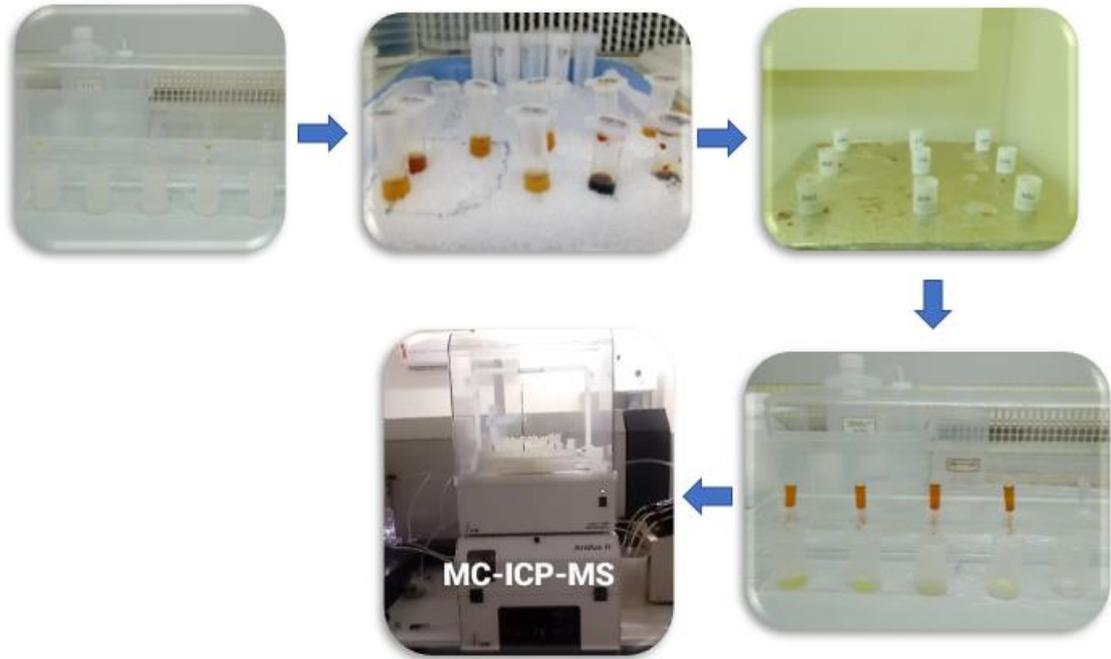


Figura 15 - Etapas da lavagem das colunas e separação cromatográfica das amostras de sedimento de fundo, MPS e Casco + tinta.

12.3.3 Análise Isotópica de Pb por ICP-MS

O espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado e multicoletores (MC-ICP-MS) é composto basicamente por 3 componentes principais: uma fonte de íons, um analisador de massa e uma unidade de detecção (figura 16, 17). A fonte de íons é um plasma de alta temperatura, que permite a ionização de elementos com alto potencial de ionização. O analisador de massa que consiste em diferentes configurações de foco que reduzem a propagação de íons de energia cinética no espectrômetro de massa e focalizam o feixe de íons, assim como um eletroímã que separa os íons de acordo com a sua massa. Por fim, a unidade de detecção consiste em uma matriz coletora de detectores *Faraday* que mede os feixes de íons de diferentes isótopos simultaneamente e gera sinais elétricos cujas intensidades são convertidas em dados de razão isotópica (Albarède & Beard 2004, Araújo 2012).

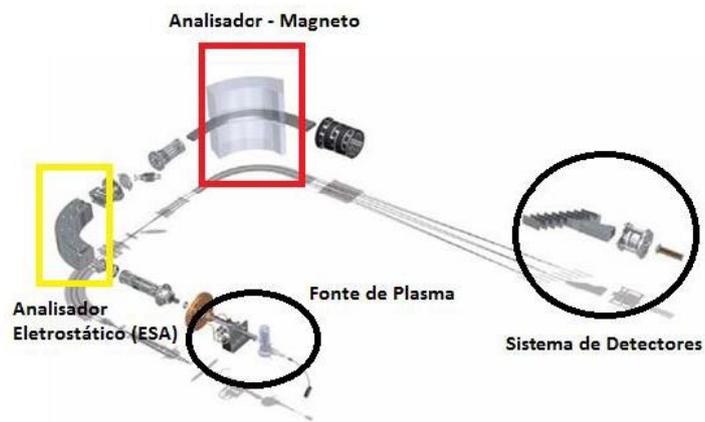


Figura 16: Componentes principais de MC-ICP-MS. Fonte: Araújo (2012).

A introdução da amostra no ICP-MS é realizada dissolvendo o concentrado da amostra que foi purificado em coluna de troca iônica com o ácido HNO_3 *** 2%. Uma solução de Tl (Tálio) 1000 ppb é misturada com a solução da amostra para a determinação e correção do fracionamento isotópico instrumental (Oliveira 2016).



Figura 17 - Espectrômetro de massa com fonte plasma ICP-MS Thermo Finnigan, modelo Neptune do Laboratório Pará-Iso. Fonte: Oliveira (2016).

As análises isotópicas foram realizadas com um espectrômetro de massa com fonte plasma, marca Thermo-Finnigan modelo Neptune MC-ICP-MS, equipado com 9 coletores tipo *Faraday*. Para cada amostra são efetuados 8 blocos de leituras isotópica com 10 ciclos cada. Neste tipo de espectrômetro de massa, a razão $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ é utilizada para corrigir as razões isotópicas do Pb dos possíveis efeitos de fracionamento isotópico. Para comprovar que a correção de fracionamento é eficiente nas análises das amostras é

necessário também a leitura do material de referência NBS 981. Ele também é utilizado para verificar a reprodutibilidade das análises e a acurácia e precisão.

13. RESULTADOS

13.1 ANÁLISE QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO

As análises químicas de Pb na fração biodisponível dos sedimentos de fundo mostraram grande variação nas concentrações de Pb (tabela 6). A maior concentração foi encontrada nos sedimentos do rio Maguari (25 mg kg⁻¹), enquanto que a menor (9 mg kg⁻¹) foi no setor norte da orla de Belém.

Tabela 6 - Concentração de Pb nos sedimentos de fundo dos pontos coletados.

Localização	Amostra	Concentração Pb (mg kg ⁻¹)
Baía do Guajará	P6 Ilha da Barra	11
Setor Sul da orla de Belém	P9 Estaleiro Padre Julião	10
	P8 Estaleiro Reicon	21
	P12 Desembocadura do canal do Una	14
	P1 Estaleiro Amacon	21
	P13 Estaleiro Amarena	11
Setor Norte da orla de Belém	P14 Estaleiro Rio Guajará	9
	P15 Desembocadura do rio Paracuri	13
	P2 Estaleiro Pintando	21
Rio Maguari	P3 Estaleiro ABS Naval	20
	P5 Cemitério de embarcações e estaleiro ativo	25
	P4 Estaleiro Rio Maguari	17

As concentrações para os estaleiros do rio Maguari (P3, P4 e P5) mostraram uma variação (17 a 25 mg kg⁻¹) relativamente significativa, onde o maior valor foi encontrado no cemitério de embarcações e o menor foi no estaleiro ABS Naval.

Já nos estaleiros presentes ao sul da orla de Belém, a maior concentração foi encontrada nos estaleiros Amacon e Reicon com 21 mg kg⁻¹ de Pb. O estaleiro Reicon e Amacon se encontram próximo a desembocadura do canal do Una.

No setor norte da orla de Belém, próximo ao Distrito de Icoaraci temos os estaleiros Rio Guajará e o estaleiro Pintando, além de um ponto coletado no Rio Paracuri. Essas amostras apresentaram uma grande variação, onde a maior concentração foi encontrada no estaleiro Pintando (21 mg kg⁻¹ de Pb) e a menor no estaleiro Rio Guajará (9 mg kg⁻¹ de Pb). A distância entre o ponto estaleiro Pintando e Rio Paracuri é de aproximadamente 186 m. A amostra do rio Paracuri foi coletada na desembocadura do rio, próximo a baía do Guajará e seu valor (13 mg kg⁻¹ de Pb) foi muito inferior ao encontrado no ponto do estaleiro Pintando.

O ponto de coleta Ilha da Barra apresentou uma concentração de 11 g kg^{-1} de Pb. O estaleiro mais próximo a esse ponto é o estaleiro Rio Guajará (9 mg kg^{-1} de Pb), aproximadamente 2,44 km.

A figura 18 apresenta um gráfico das concentrações de Pb dos pontos de coleta de acordo com sua localização, partindo do estaleiro mais ao sul na baía do Guajará (estaleiro Padre Julião) passando pelo estaleiro mais ao norte na baía (estaleiro Pintando) e indo até o estaleiro mais distante no rio Maguari (estaleiro Rio Maguari).

Na figura 19, temos um mapa do sistema hidrográfico de Belém mostrando o comportamento das concentrações ao longo da baía do Guajará e rio Maguari. Os setores estudados apresentam diferenças na concentração. É possível notar concentrações altas no setor sul da orla de Belém, diminuindo ao chegar no setor norte da orla e voltando a aumentar no rio Maguari. Tanto o setor norte quanto o sul apresentam o mesmo intervalo de valores.

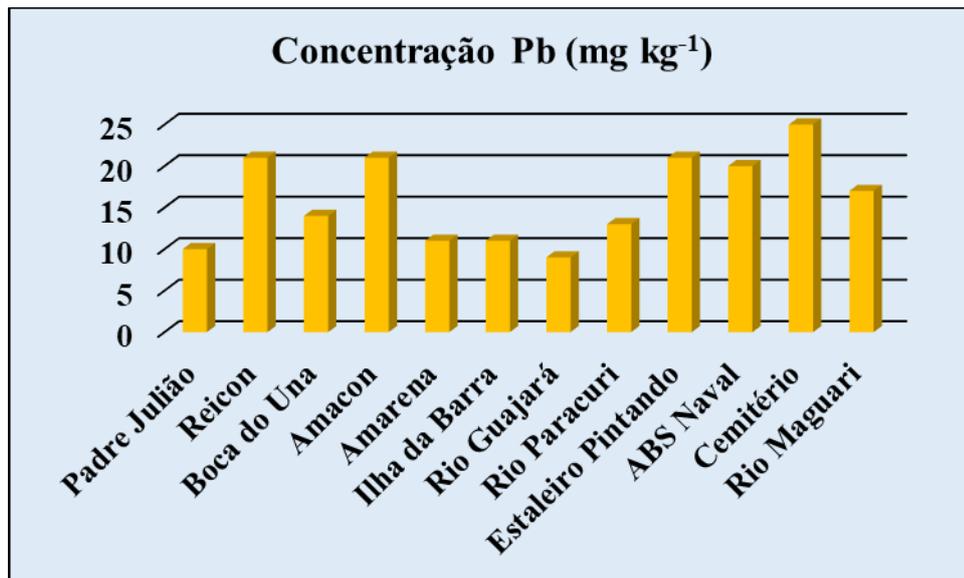


Figura 18 - Concentração de Pb nos sedimentos de fundo dos pontos coletados na orla de Belém, rio Maguari, rio Paracuri e Ilha da Barra.

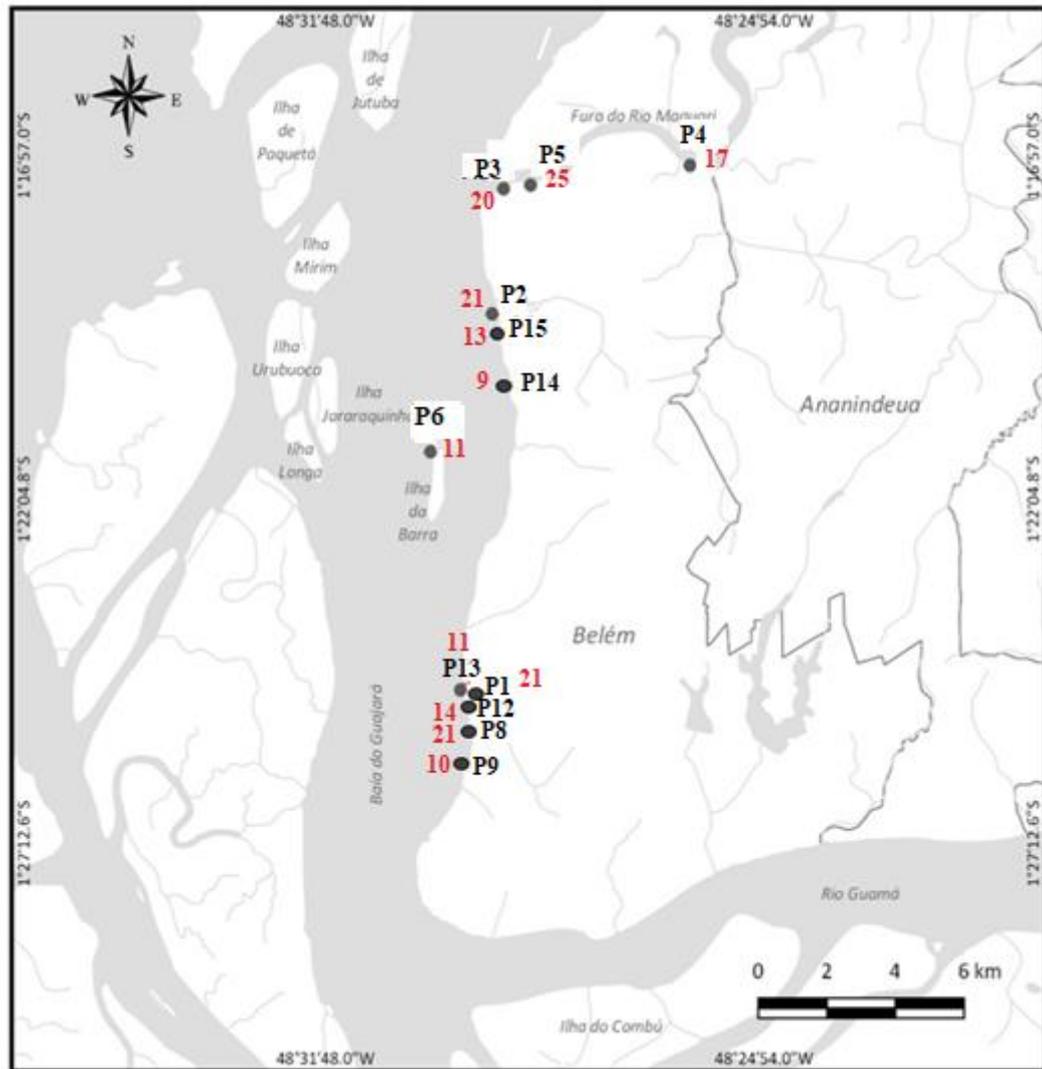


Figura 19 - Mapa com as concentrações de Pb biodisponível na fração fina dos sedimentos de fundo da Ilha da Barra, dos estaleiros da orla de Belém, desembocadura do rio Maguari, desembocadura do rio Paracuri e canal do Una. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Desembocadura do Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Desembocadura do rio Paracuri. Concentrações em mg kg^{-1} .

13.2 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DOS SEDIMENTOS DE FUNDO

Foram realizadas análises isotópicas de Pb nas amostras de sedimentos de fundo dos 12 locais de coleta para identificar variações das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ distribuídas na baía do Guajará e Rio Maguari.

A tabela 7 apresenta os dados das análises isotópicas de Pb realizadas em duplicatas e triplicatas. Embora os resultados duplicados e triplicados para uma mesma amostra estejam muito próximos, algumas pequenas diferenças podem ser observadas nas composições isotópicas de algumas amostras, cujos valores não se sobrepõem dentro do

desvio de 2σ nas medições isotópicas. Mesmo assim, a reprodutibilidade pode ser considerada aceitável.

A tabela 8 mostra a média das razões isotópicas de chumbo (duplicatas e triplicatas) determinadas nos sedimentos de fundo da orla de Belém e rio Maguari. Os cálculos da média e do desvio padrão das duplicatas e triplicatas foram realizados utilizando as funções do programa Excel.

Para as amostras do rio Maguari, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram entre 1,183 e 1,197, sendo a menor razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1,183$) encontrada nos sedimentos do Cemitério de embarcações e a maior razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,197$) encontrada nos sedimentos do Estaleiro rio Maguari, ponto mais a montante do rio Maguari.

Ao longo da orla de Belém, na baía do Guajará, as razões isotópicas apresentaram maior variação. A maior razão foi encontrada no ponto Estaleiro Amarena ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,195$) e a menor no ponto estaleiro Reicon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,163$).

No setor norte da orla de Belém, na baía do Guajará, o ponto rio Paracuri, apresentou uma razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,194$), enquanto que os pontos Estaleiro Rio Guajará e Estaleiro Pintando apresentaram razões isotópicas próximas, de 1,89 e 1,90, respectivamente.

Para os pontos do setor sul da orla de Belém, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram de 1,163 a 1,195. Sendo a menor razão encontrada nos sedimentos do Estaleiro Reicon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1,163$), inclusive, levemente inferior a razão encontrada para o canal do Una ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,165$). A maior razão foi encontrada nos sedimentos do ponto Estaleiro Amarena. Embora próximos (≈ 125 m), os pontos Estaleiro Reicon e o Padre Julião apresentaram razões isotópicas muito distintas de 1,163 e 1,178, respectivamente.

Tabela 7 - Análises em duplicatas e triplicatas da composição isotópicas de Pb (lixiviação) das amostras de sedimentos de fundo.

(continua)

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
P1 Estaleiro Amacon *	18,328	0,004	15,652	0,005	38,373	0,017	2,0937	0,000446	1,1710	0,000125
P1 Estaleiro Amacon **	18,319	0,002	15,627	0,002	38,298	0,007	2,0908	0,000187	1,1722	0,000053
P1 Estaleiro Amacon ***	18,324	0,002	15,641	0,002	38,335	0,008	2,0920	0,000211	1,1716	0,000059
P2 Estaleiro Pintando *	18,629	0,003	15,676	0,003	38,698	0,009	2,0773	0,000231	1,1884	0,000067
P2 Estaleiro Pintando **	18,630	0,004	15,673	0,004	38,694	0,013	2,0771	0,000259	1,1886	0,000075
P2 Estaleiro Pintando ***	18,643	0,002	15,684	0,003	38,714	0,009	2,0766	0,000215	1,1887	0,000062
P3 PC Estaleiro Abs Naval *	18,628	0,003	15,673	0,003	38,694	0,010	2,0772	0,000253	1,1885	0,000075
P3 PC Estaleiro Abs Naval **	18,634	0,003	15,671	0,003	38,694	0,011	2,0765	0,000286	1,1890	0,000084
P3 PC Estaleiro Abs Naval ***	18,655	0,003	15,682	0,003	38,740	0,009	2,0768	0,000206	1,1895	0,000064
P4 Estaleiro Rio Maguari *	18,779	0,003	15,689	0,003	38,870	0,010	2,0699	0,000242	1,1970	0,000071
P4 Estaleiro Rio Maguari **	18,764	0,007	15,685	0,007	38,861	0,021	2,0718	0,000429	1,1963	0,000129
P4 Estaleiro Rio Maguari ***	18,791	0,002	15,702	0,002	38,920	0,008	2,0712	0,000204	1,1967	0,000060
P5 Estaleiro + cemitério *	18,544	0,004	15,669	0,004	38,573	0,011	2,0802	0,000219	1,1835	0,000061
P5 Estaleiro + cemitério **	18,547	0,005	15,677	0,006	38,604	0,020	2,0814	0,000527	1,1831	0,000150
P5 Estaleiro + cemitério ***	18,539	0,002	15,661	0,002	38,553	0,008	2,0795	0,000209	1,1838	0,000058
P7 Ilha da Barra *	18,637	0,0003	15,669	0,0004	38,688	0,001	2,0759	0,000032	1,1894	0,000009
P7 Ilha da Barra **	18,626	0,0004	15,671	0,0004	38,684	0,001	2,0768	0,000038	1,1886	0,000011
P8 Estaleiro Reicon *	18,170	0,002	15,620	0,003	38,150	0,010	2,0995	0,000251	1,1633	0,000071
P8 Estaleiro Reicon **	18,155	0,046	15,630	0,054	38,172	0,172	2,1036	0,004286	1,1616	0,001216
P8 Estaleiro Reicon ***	18,162	0,002	15,610	0,003	38,113	0,009	2,0986	0,000233	1,1635	0,000066
P9 Estaleiro Padre Julião *	18,435	0,056	15,649	0,057	38,430	0,161	2,0842	0,003183	1,1781	0,000947
P9 Estaleiro Padre Julião **	18,424	0,027	15,651	0,029	38,444	0,090	2,0866	0,002056	1,1771	0,000588
P9 Estaleiro Padre Julião ***	18,422	0,010	15,626	0,009	38,390	0,024	2,0840	0,000266	1,1789	0,000079

(conclusão)

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
P12 PC Boca do Una *	18,210	0,027	15,628	0,030	38,180	0,094	2,0967	0,002098	1,1652	0,000583
P12 PC Boca do Una **	18,162	0,028	15,604	0,036	38,079	0,112	2,0966	0,002967	1,1640	0,000825
P12 PC Boca do Una ***	18,171	0,004	15,588	0,005	38,038	0,016	2,0934	0,000449	1,1657	0,000122
P14 Estaleiro Rio Guajará A	18,637	0,0005	15,674	0,001	38,694	0,002	2,0762	0,000047	1,1890	0,000014
P14 Estaleiro Rio Guajará B	18,680	0,0005	15,678	0,001	38,756	0,002	2,0746	0,000045	1,1915	0,000013
P13 Estaleiro Amarena A	18,679	0,0004	15,676	0,0004	38,749	0,001	2,0745	0,000035	1,1915	0,000010
P13 Estaleiro Amarena B	18,799	0,0005	15,694	0,0005	38,916	0,002	2,0702	0,000041	1,1978	0,000012
P15 Rio Paracuri A	18,797	0,0005	15,693	0,001	38,910	0,002	2,0700	0,000044	1,1978	0,000013
P15 Rio Paracuri B	18,640	0,0004	15,671	0,0005	38,693	0,001	2,0758	0,000039	1,1895	0,000012

Tabela 8- Resultados das médias das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em sedimentos de fundo da orla de Belém, rio Maguari, rio Paracuri e Ilha da Barra.

Ponto	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
P1 Estaleiro Amacon	18,323	0,009	15,640	0,025	38,335	0,075	2,092	0,0030	1,172	0,0013
P2 Estaleiro Icoaraci/Pintando	18,634	0,015	15,677	0,011	38,702	0,021	2,077	0,0007	1,189	0,0003
P3 Estaleiro Abs Naval	18,639	0,029	15,676	0,012	38,710	0,053	2,077	0,0007	1,189	0,0010
P4 Estaleiro Rio Maguari	18,778	0,027	15,692	0,019	38,884	0,063	2,071	0,0020	1,197	0,0007
P5 Estaleiro + cemitério	18,543	0,008	15,669	0,016	38,577	0,051	2,080	0,0019	1,183	0,0007
P7 Ilha da Barra	18,632	0,015	15,670	0,002	38,686	0,006	2,076	0,0014	1,189	0,0011
P8 Estaleiro Reicon	18,162	0,014	15,620	0,021	38,145	0,060	2,100	0,0042	1,163	0,0021
P9 Estaleiro Padre Julião	18,427	0,014	15,642	0,028	38,421	0,056	2,085	0,0029	1,178	0,0018
P12 Boca do Una	18,181	0,051	15,607	0,041	38,099	0,145	2,096	0,0038	1,165	0,0017
P14 Estaleiro Rio Guajará	18,659	0,061	15,676	0,006	38,725	0,087	2,075	0,0022	1,190	0,0035
P13 Estaleiro Amarena	18,739	0,169	15,685	0,025	38,832	0,235	2,072	0,0061	1,195	0,0088
P15 Rio Paracuri	18,719	0,223	15,682	0,031	38,802	0,307	2,073	0,0083	1,194	0,0119
P16 P1 PA Amacon 2	18,546	0,0003	15,657	0,0004	38,564	0,001	2,079	0,00003	1,184	0,000010
P16 P1 PB Amacon 2	18,598	0,0003	15,663	0,0003	38,623	0,001	2,077	0,00003	1,187	0,000007

A figura 20 apresenta os valores das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ distribuídos espacialmente nos sedimentos de fundo da baía do Guajará e Rio Maguari.

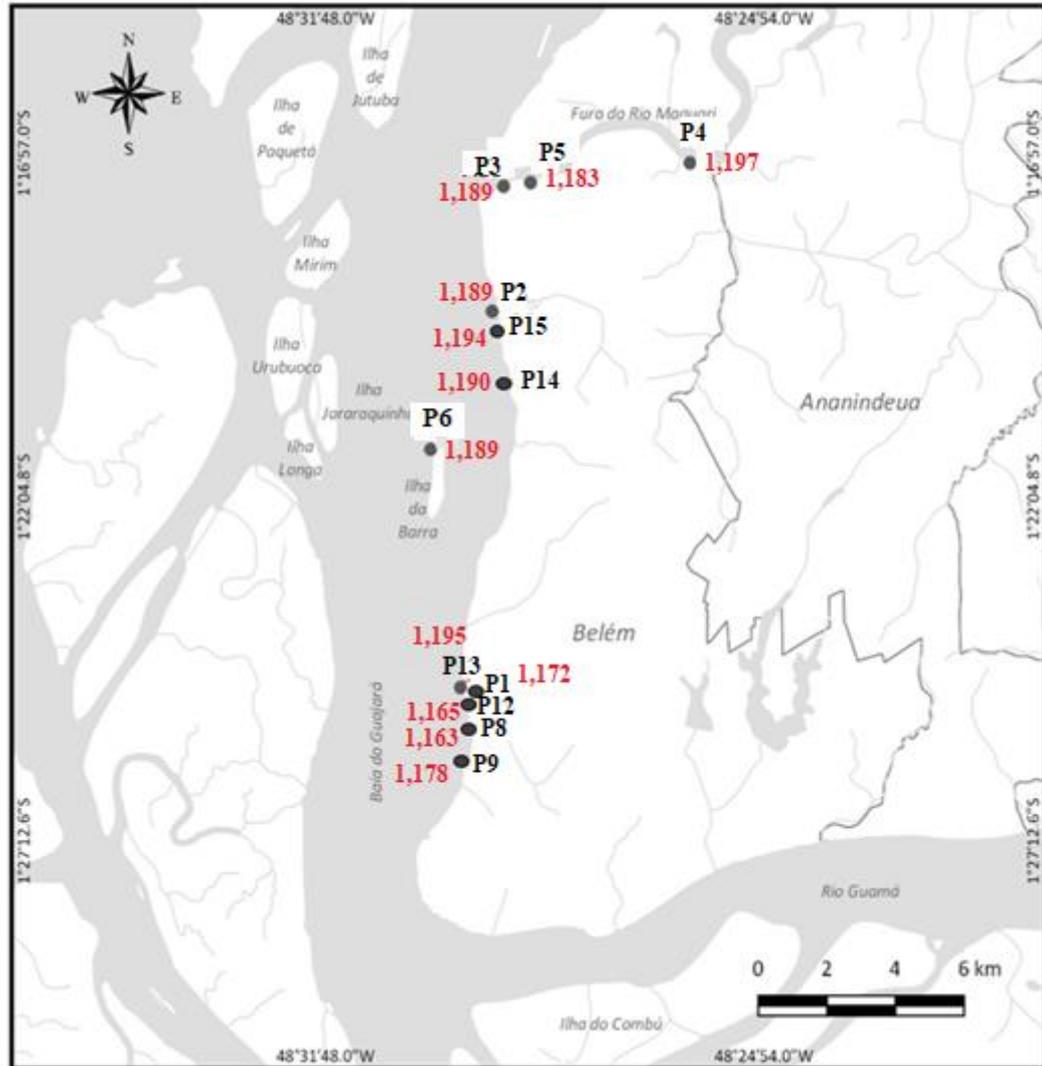


Figura 20 - Mapa simplificado do sistema hidrográfico de Belém com as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém, desembocadura do rio Maguari, desembocadura do rio Paracuri e Ilha da Barra. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Rio Paracuri.

13.3 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE ISOTÓPOS DE Pb

A tabela 9 apresenta os dados das análises isotópicas de Pb realizados em amostras de sedimentos de fundo com 2 e 3 pontos de amostragem, nas proximidades dos estaleiros e do canal do Una.

Tabela 9 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em sedimentos de fundo dos estaleiros Amacon 2, ABS Naval e do canal do Una em múltiplos pontos de coleta.

Ponto	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
P16 PA Amacon 2	18,546	0,00034	15,657	0,0004	38,564	0,00130	2,079	0,000034	1,184	0,000010
P16 PB Amacon 2	18,598	0,00031	15,663	0,0003	38,623	0,00107	2,077	0,000027	1,187	0,000007
P3 PA ABS Naval	18,642	0,00042	15,671	0,0004	38,700	0,00128	2,076	0,000028	1,190	0,000008
P3 PB ABS Naval	18,692	0,00050	15,675	0,0005	38,757	0,00143	2,073	0,000028	1,192	0,000008
P3 PC ABS Naval	18,639	0,00024	15,676	0,0002	38,710	0,00085	2,077	0,000041	1,189	0,000010
P12 PA Una	18,660	0,00033	15,692	0,0003	38,894	0,00105	2,084	0,000024	1,189	0,000008
P12 PB Una	18,416	0,00038	15,644	0,0004	38,409	0,00122	2,086	0,000024	1,177	0,000008
P12 PC Una	18,181	0,01353	15,607	0,0163	38,099	0,05084	2,096	0,001279	1,165	0,000357

Os pontos de sedimentos de fundo coletados nas proximidades do estaleiro Amacon 2 apresentaram variação pequena. A distância entre esses dois pontos é de 93 metros (figura 21). O ponto P16 PA mais próximo ao estaleiro (~140 metros) apresentou uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,184$. O ponto P16 PB um pouco mais distante do estaleiro (~150 metros) apresentou uma razão isotópica levemente superior ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,187$).

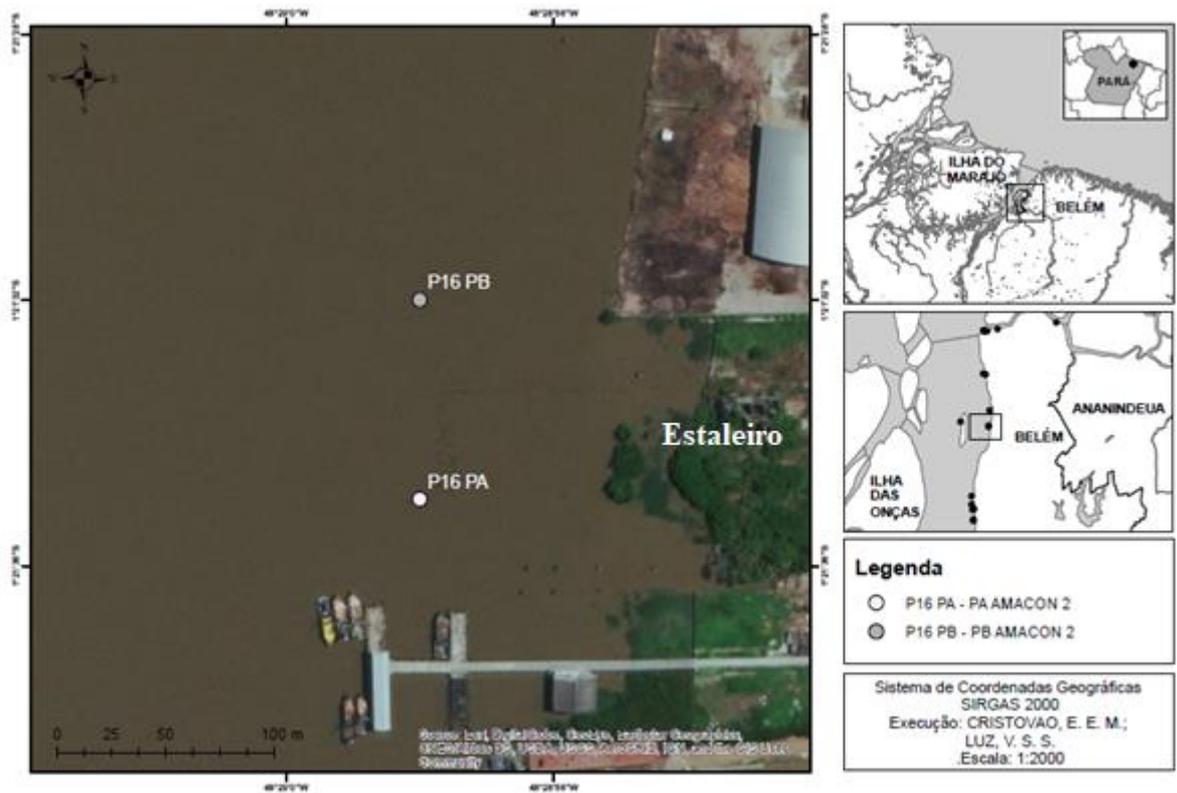


Figura 21 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P16 PA Amacon 2 e P16 PB Amacon 2.

Os pontos coletados nas proximidades do Estaleiro ABS Naval, na foz do rio Maguari, apresentaram variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,189 a 1,192. O ponto P3 PB ABS Naval com razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foi 1,192 é o mais afastado do estaleiro (~200 metros), enquanto que o ponto P3 PC ABS Naval apresentou $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,189$ e foi a menor valor entre os 3 pontos de coleta. Este ponto fica a 110 metros do estaleiro. O ponto P3 PA ABS Naval está mais próximo ao estaleiro (70 metros) e sua razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,190$ (figura 22).

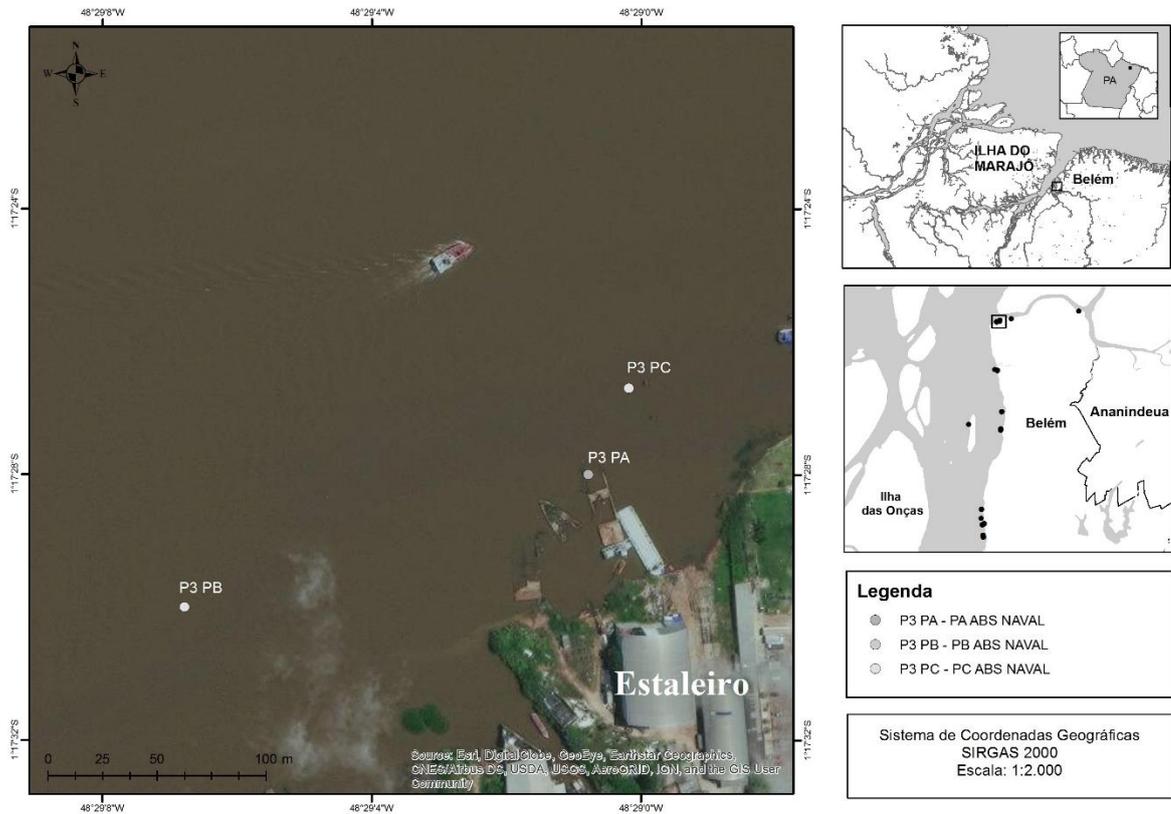


Figura 22 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P3 PA ABS Naval, P3 PB ABS Naval e P3 PC ABS Naval.

Os pontos coletados na desembocadura do canal do Una apresentaram razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,165 e 1,189. O ponto P12 PC apresentou a menor razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,165$). Este ponto se encontra na confluência do canal do Una com a baía do Guajará. Por sua vez, o ponto P12 PA apresentou a maior razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,189$) e fica localizado bem próximo à comporta do canal do Una. O ponto P12 PB apresentou um valor intermediário da razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,177$) e se encontra entre os pontos P12 PA e P12 PC, a uma distância de aproximadamente 88 m e de cerca de 54 m do ponto P12 PC (figura 23).

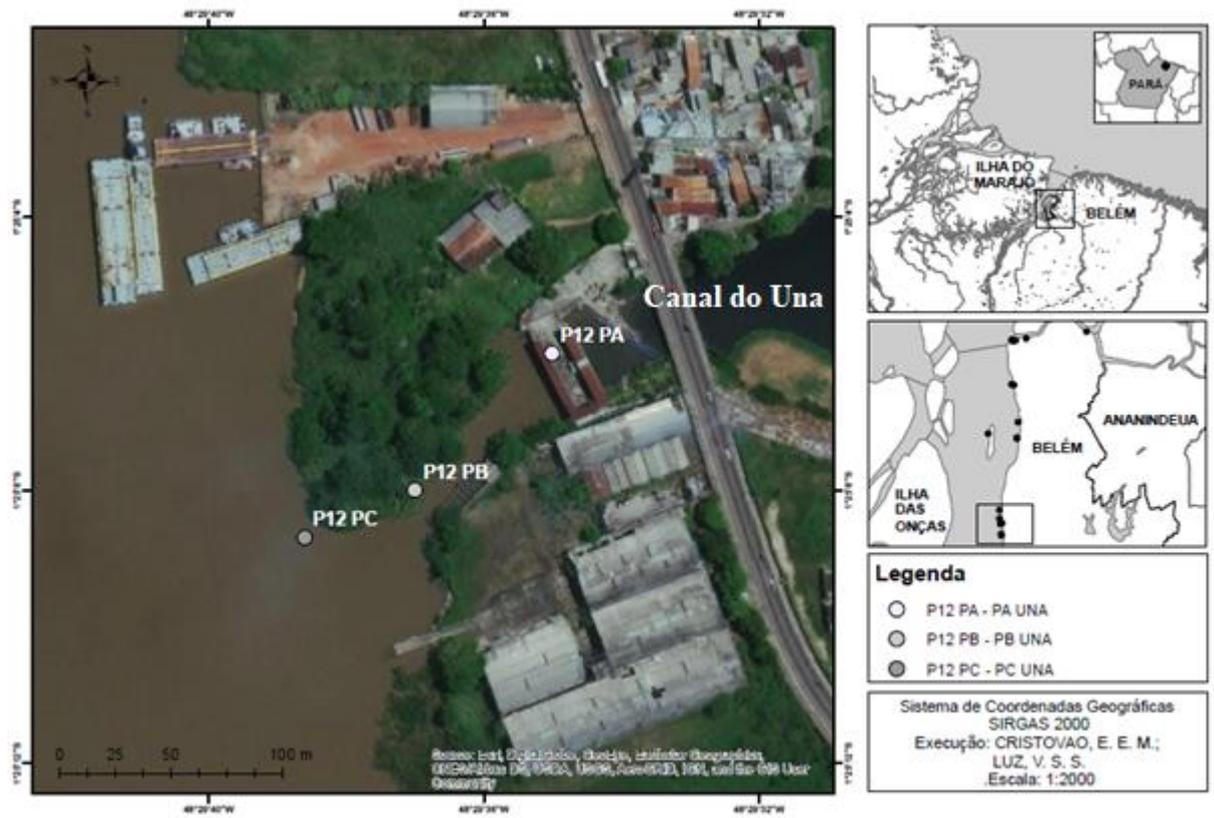


Figura 23 - Localização dos sedimentos de fundo dos pontos P12 PA, P12 PB e P12 PC na desembocadura do canal do Una.

13.4 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DO MATERIAL EM SUSPENSÃO

O material particulado em suspensão (MPS) foi coletado próximo aos estaleiros: Estaleiro Amacon, no setor sul da orla de Belém, Estaleiro Pintando, no setor norte da orla de Belém, Estaleiro ABS Naval, Estaleiro Rio Maguari e Cemitério de embarcações, no rio Maguari. O material em suspensão no ponto Ilha da Barra foi também coletado. A tabela 10 mostra as razões isotópicas de Pb determinadas nos MPS e a figura 24 apresenta a distribuição geográfica dessas razões isotópicas. A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos MPS variou de 1,188 a 1,198. No geral existe pouca diferença entre as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontradas nos MPS quando comparados ao ponto de referência (Ilha da Barra). Todos os valores de MPS estão acima de 1,19 excetuando o MPS do ponto Cemitério de embarcações que está levemente abaixo deste valor. Além disso, os valores de MPS são sistematicamente mais altos que os sedimentos de fundo correspondentes, mesmo no caso do ponto P1 que apresentou um valor muito baixo para o sedimento de fundo (tabela 8).

No rio Maguari, o MPS dos três estaleiros variaram de 1,188 a 1,198. A menor razão no MPS coletado foi no cemitério de embarcações (1,188), enquanto que o sedimento de fundo coletado nessa área apresentou uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,188$. O MPS do ponto ABS Naval, embora mais próximo à baía do Guajará, apresentou a maior razão entre os três, inclusive maior que o MPS do Estaleiro Rio Maguari, o mais distante da baía. Com relação aos respectivos sedimentos de fundo, a maior diferença na razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foi encontrada no Estaleiro ABS naval com razão de sedimento de fundo de 1,189, enquanto o MPS foi de 1,198.

No sul da orla de Belém, a menor razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,191) de MPS foi encontrada no Estaleiro Amacon, o qual está localizado a aproximadamente 422 m da desembocadura do canal do Una. O Estaleiro Amacon também apresentou uma diferença grande da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do sedimento de fundo em relação a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do MPS, onde o sedimento de fundo apresentou razão de 1,172. O Estaleiro Pintando, localizado ao norte da orla de Belém, apresentou razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,193$ nos MPS, enquanto que no sedimento de fundo foi de 1,189.

Tabela 10 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em material particulado em suspensão da orla de Belém e rio Maguari.

Ponto	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
MPS Amacon - P1	18,666	0,00032	15,675	0,00036	38,737	0,0011	2,075	0,00003	1,191	0,000008
MPS Pintando - P2	18,697	0,00038	15,677	0,00041	38,761	0,0013	2,073	0,00003	1,193	0,000009
MPS ABS Naval - P3	18,791	0,00041	15,689	0,00048	38,881	0,0015	2,069	0,00004	1,198	0,000010
MPS Rio Maguari - P4	18,757	0,00065	15,686	0,00059	38,843	0,0016	2,071	0,00002	1,196	0,000008
MPS Cemitério - P5	18,616	0,00035	15,667	0,00039	38,657	0,0012	2,077	0,00003	1,188	0,000008
MPS Ilha da Barra - P6	18,796	0,00033	15,693	0,00034	38,901	0,0010	2,070	0,00002	1,198	0,000007

Na figura 24 temos o mapa com o comportamento das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do MPS ao longo da orla de Belém e rio Maguari. Há pouca variação da razão isotópica dos MPS e essa razão isotópica é geralmente elevada e próximo do valor de referência da ilha da Barra, excetuando-se o ponto Cemitério de embarcações, o qual, mesmo assim pode ser considerado ainda relativamente elevado. Quando comparado com os dados dos respectivos sedimentos de fundo percebe-se que, independentemente das variações das razões isotópicas dos sedimentos, as razões dos MPS não variam significativamente.

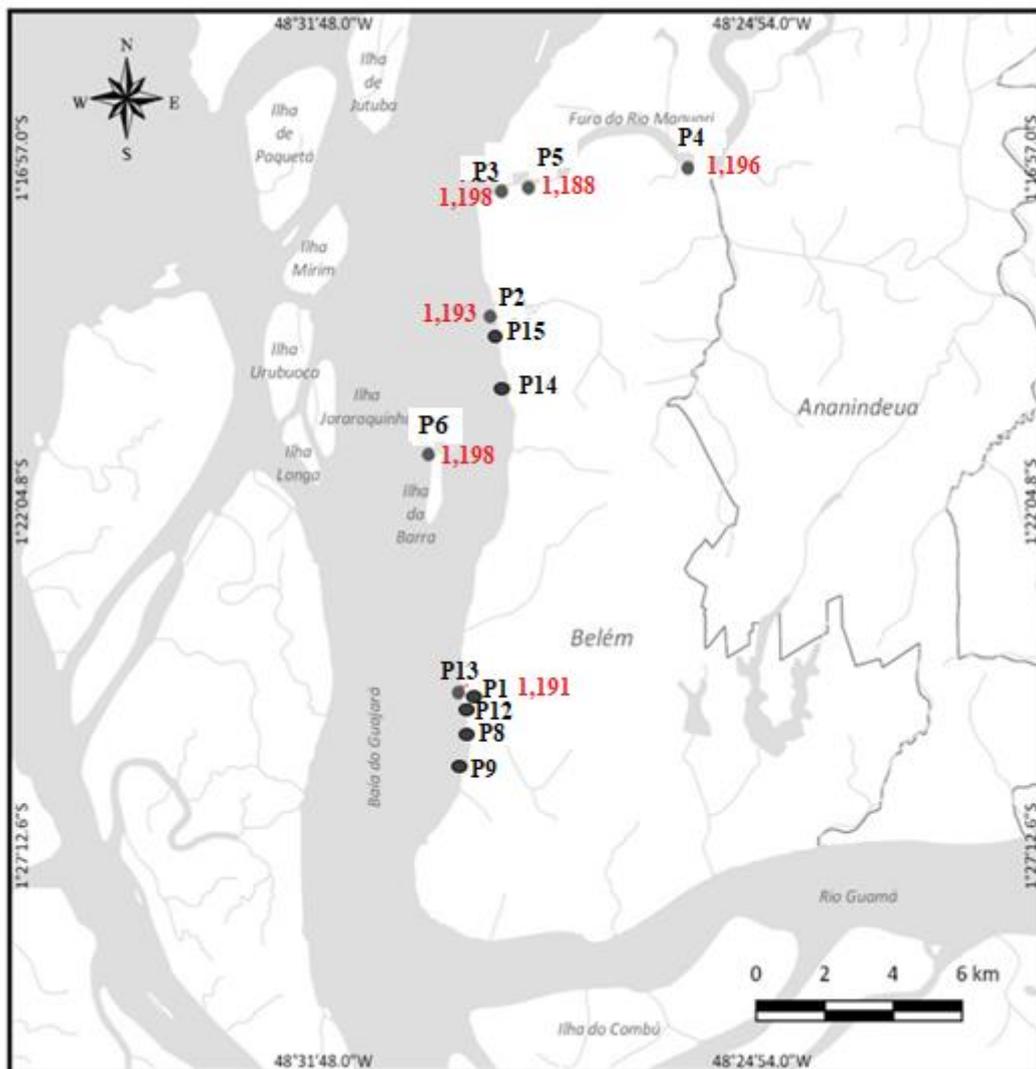


Figura 24 - Mapa simplificado do sistema hidrográfico de Belém com as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos MPS coletados ao longo da orla de Belém, desembocadura do Rio Maguari e Ilha da Barra. P1-Estaleiro Amacon, P2-Estaleiro Pintando, P3-Estaleiro ABS Naval, P4-Estaleiro Rio Maguari, P5-Cemitério de embarcações e estaleiro ativo, P6-Ilha da Barra, P8-Estaleiro Padre Julião, P9-Estaleiro Reicon, P12-Canal do Una, P13-Estaleiro Amarena, P14-Estaleiro Rio Guajará e P15-Rio Paracuri.

13.5 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb DOS FRAGMENTOS DE CASCO COM TINTA ANTI-INCRUSTANTE

Os fragmentos de embarcações coletados ao longo da orla de Belém e rio Maguari usados nesse estudo, são fragmentos do casco + tinta anti-incrustante. Além da tinta, alguns fragmentos apresentavam ferrugem (C1, C2 e C3) e em outros (C1 e C2) foi identificado a presença razoável do zarcão (Pb_3O_4).

A tabela 11 apresenta os dados das análises isotópicas de Pb realizadas em duplicatas e triplicatas. As amostras duplicadas e triplicatas (mesmo material lixiviado, separado cromatograficamente e analisado isotopicamente) apresentaram pouca ou nenhuma diferença nos valores das composições isotópicas de Pb, portanto podemos considerar uma boa reprodutibilidade.

A tabela 12 relata a média das razões isotópicas dos fragmentos de casco + tinta coletados ao longo da orla de Belém e rio Maguari, além de apresentar as razões dos sedimentos de fundo retirados da mesma localização, para comparação. As razões $^{206}Pb/^{207}Pb$ dos fragmentos de casco com tinta variaram de 1,124 a 1,195. Tanto a maior quanto a menor razão $^{206}Pb/^{207}Pb$ foram encontradas no rio Maguari. Com exceção do fragmento do cemitério de embarcações, todos os demais apresentaram razões muito baixas.

O fragmento do ponto ABS Naval apresentou a menor razão isotópica $^{206}Pb/^{207}Pb=1,128$ e o sedimento de fundo de onde foi coletado apresentou razão 1,189. Enquanto que a maior razão foi encontrada no fragmento do ponto Cemitério $^{206}Pb/^{207}Pb=1,195$ e o sedimento de fundo foi 1,183; ambos os pontos descritos se encontram no Rio Maguari.

Já para os fragmentos coletados na orla de Belém, no ponto Estaleiro Pintando, a razão foi de 1,175 e o seu sedimento de fundo foi 1,189 e no ponto Amacon a razão foi 1,128, enquanto que o sedimento de fundo foi 1,172.

Tabela 11 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em duplicatas e triplicatas dos fragmentos de embarcações coletados nos estaleiros da orla de Belém e rio Maguari.

Ponto	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
Fragmento Estaleiro Amacon – C1*	17,557	0,0280	15,560	0,0356	37,316	0,1103	2,125	0,00292	1,128	0,00078
Fragmento Estaleiro Amacon – C1**	17,548	0,0333	15,565	0,0350	37,333	0,0999	2,127	0,00184	1,127	0,00051
Fragmento Estaleiro Pintando – C2*	18,364	0,0010	15,629	0,0013	38,409	0,0042	2,092	0,00011	1,175	0,00003
Fragmento Estaleiro Pintando – C2**	18,364	0,0008	15,628	0,0009	38,408	0,0031	2,091	0,00008	1,175	0,00002
Fragmento Estaleiro ABS Naval – C3*	17,443	0,0040	15,530	0,0037	37,431	0,0096	2,146	0,00013	1,123	0,00004
Fragmento Estaleiro ABS Naval – C3**	17,481	0,0046	15,540	0,0041	37,468	0,0106	2,143	0,00011	1,125	0,00004
Fragmento Cemitério - C5*	18,697	0,0024	15,642	0,0022	38,664	0,0063	2,068	0,00010	1,195	0,00003
Fragmento Cemitério - C5**	18,689	0,0009	15,633	0,0011	38,638	0,0035	2,067	0,00009	1,195	0,00003
Fragmento Cemitério - C5***	18,690	0,0003	15,634	0,0003	38,642	0,0010	2,068	0,00003	1,195	0,00001

Tabela 12 - Resultados da média das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por ICP-MS em fragmentos de embarcações coletados nos estaleiros da orla de Belém e rio Maguari.

Ponto	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
Fragmento Estaleiro Amacon – C1	17,552	0,0123871	15,562	0,007396	37,325	0,02390	2,126	0,0023268	1,128	0,001327
Fragmento Estaleiro Pintando – C2	18,364	0,0000085	15,628	0,000440	38,409	0,00092	2,091	0,0000786	1,175	0,000042
Fragmento Estaleiro ABS Naval – C3	17,462	0,0537444	15,535	0,012967	37,449	0,05309	2,145	0,0036089	1,124	0,002681
Fragmento Cemitério - C5	18,692	0,0084870	15,636	0,010143	38,648	0,02812	2,068	0,0004343	1,195	0,000184

14. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

14.1 ANÁLISE QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO E RELAÇÃO CONCENTRAÇÃO DE Pb vs RAZÕES ISOTÓPICAS

A concentração de Pb biodisponível de 11 mg kg^{-1} encontrado para o ponto Ilha da Barra, localizado no meio da baía do Guajará é considerado como ponto de referência para o Pb natural em sedimentos da baía. Esse valor é compatível com o valor mais baixo encontrado por Oliveira *et al.* (2015) para sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará, onde as concentrações de Pb biodisponível variaram de 9,9 a $21,4 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $16,1 \pm 4,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Os valores mais altos foram interpretados como um registro de um processo incipiente de ação antrópica.

Na amostras de sedimentos de fundo da orla de Belém e do rio Maguari, existem variações importantes de concentrações de Pb da fração biodisponível, desde valor similar ao ponto de referência até 25 mg kg^{-1} . Da mesma forma que para as amostras da margem oeste da baía do Guajará essas variações sugerem processos incipientes de ação antrópica. Entretanto, os intervalos similares dessas variações entre os diversos setores estudados (Porções norte e sul da orla de Belém e rio Maguari) mostram que não há nenhum padrão claro de distribuição dos teores do Pb nos setores estudados, apesar do rio Maguari apresentar os maiores teores, em específico o cemitério de embarcações (teor médio $21 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$). Esses valores estão dentro da faixa de valores encontrados anteriormente para sedimentos da baía do Guajará e do rio Guamá (Santos *et al.* 2012). Como foi observado nos trabalhos anteriores os teores de Pb, apesar de mostrarem uma incipiente contribuição antropogênica, estão abaixo dos limites dos índices de riscos a saúde como o PEL e o TEL.

As concentrações biodisponíveis e composições isotópicas de Pb das amostras de sedimentos são apresentadas na tabela 13 e foram lançadas em um diagrama de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs concentração de Pb biodisponível (figura 25). Nesse diagrama os resultados das amostras de sedimentos coletados na baía do Guajará estão dispersos e não mostram nenhum arranjo que indique uma possível correlação. Existe um comportamento linear apenas no caso das amostras do rio Maguari, que sugere uma correlação negativa entre concentração e assinatura isotópica e uma possível influência localizada do cemitério de embarcações nos sedimentos a proximidade, porém essa disposição pode ser apenas fortuita tendo em vista que são apenas 3 pontos analíticos.

Tabela 13 - Valores da concentração isotópica e das razões isotópicas de Pb das amostras de sedimentos de fundo do rio Maguari, dos setores norte e sul da orla de Belém e do ponto de referência (Ilha da Barra) estudados nesse trabalho.

Ponto	Pb (mg kg ⁻¹)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Região
P1 Amacon	21	1,172	Setor sul da orla de Belém
P2 Estaleiro Pintando	21	1,189	Setor norte da orla de Belém
P3 ABS Naval	20	1,189	Rio Maguari
P4 Rio Maguari	17	1,197	Rio Maguari
P5 Cemitério	25	1,183	Rio Maguari
P6 Ilha da Barra	11	1,189	Ilha da Barra
P8 Reicon	21	1,163	Setor sul da orla de Belém
P9 Padre Julião	10	1,178	Setor sul da orla de Belém
P12 Una	14	1,165	Setor sul da orla de Belém
P13 Amarena	11	1,195	Setor sul da orla de Belém
P14 Rio Guajará	9	1,190	Setor norte da orla de Belém
P15 Rio Paracuri	13	1,194	Setor norte da orla de Belém

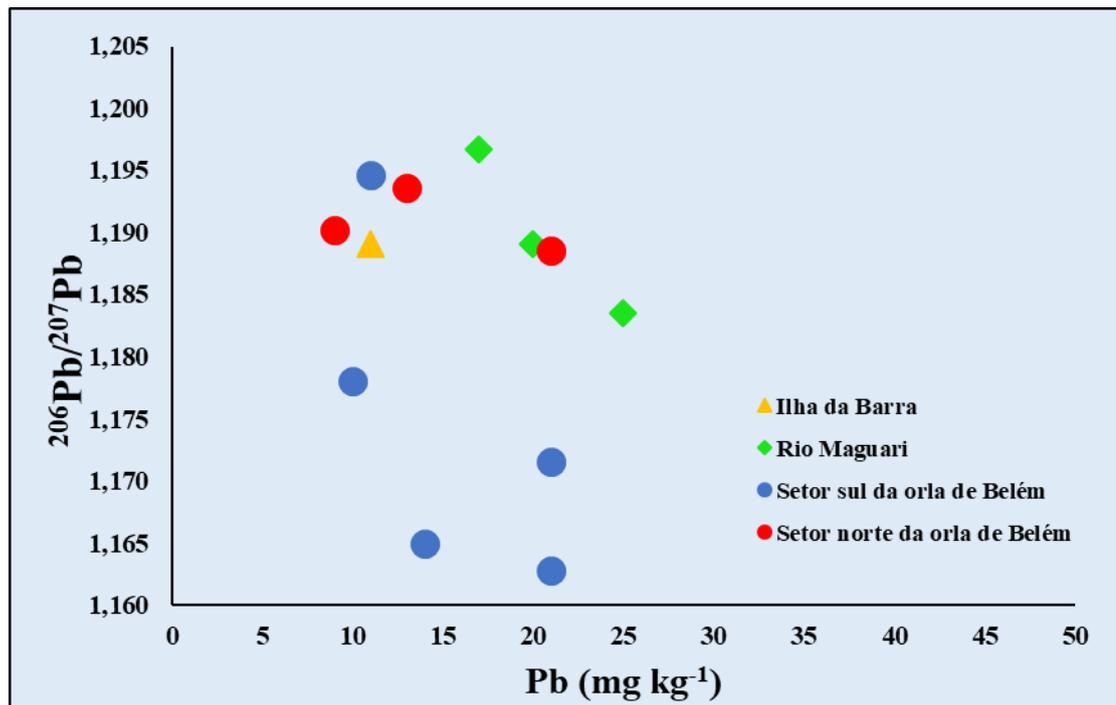


Figura 25 - Diagrama de Pb (mg kg⁻¹) vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb dos sedimentos de fundo da orla de Belém, rio Maguari, Ilha da Barra.

14.2 VARIAÇÃO GEOGRÁFICA DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb

As composições isotópicas das amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo orla de Belém e na foz do rio Maguari foram lançadas em diagramas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (figura 26). Enquanto as concentrações de Pb não mostraram diferenças entre os setores estudados, é possível identificar dois intervalos distintos de assinaturas isotópicas de Pb, sendo:

1- Os setores norte da orla de Belém e o Rio Maguari, que inclui também o ponto de referência Ilha da Barra, com composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais elevadas e que se sobrepõem no intervalo entre 1,183-1,197 e,

2- O setor ao sul da orla de Belém, nas proximidades da desembocadura do canal do Una, com composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixas entre 1,163 e 1,178, salvo um ponto com valor de 1,195.

Nesse setor, a amostra que se destacou com razão mais geogênica é a mais ao norte do setor, correspondendo aos sedimentos do Estaleiro Amarena. Esses resultados sugerem que a área geográfica nos entornos da desembocadura do canal do Una, onde as atividades urbanas e industriais são mais concentradas, seja sujeita à maior contribuição de Pb antropogênico.

Por outro lado as razões isotópicas de Pb não permitem estabelecer uma assinatura isotópica específica para os sedimentos dos estaleiros, em relação à contribuição de Pb difuso encontrado nos sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém. Com efeito, no diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 26a), os pontos dos sedimentos de fundo posicionam-se em uma linha de tendência entre o chumbo geogênico e os aerossóis do distrito de Icoaraci, que correspondem aos dois *end-members* definidos em trabalhos anteriores para o Pb geogênico (Moura *et al.* 2004, Oliveira *et al.* 2016, Santos *et al.* 2012) e para o Pb antropogênico (Bollohöfer & Rosman 2000), indicando que as assinaturas isotópicas de Pb podem ser resultado de uma mistura entre esses dois *end-members*. Portanto, o posicionamento dos sedimentos de fundo dos estaleiros acima dessa reta indicam que se tiver uma contribuição de Pb proveniente da atividade desses estaleiros, essa contribuição é parte da fonte difusa e homogênea, representada pela composição isotópica dos aerossóis. As mesmas considerações podem ser feitas a partir do diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (figura 26b) no qual as assinaturas isotópicas dos sedimentos dos diversos setores estudados se posicionam em dois intervalos distintos porém todos ao longo da reta de mistura definido pelos *end-members* geogênicos e antropogênicos. Nesse diagrama, a abundância de ^{208}Pb , derivado do Th, pode ser

desconectada das variações de abundância de ^{206}Pb e ^{207}Pb , ambas derivada de U, caso componentes de Pb antropogênico sejam provenientes de fontes com razão Th/U distintas. Nessa caso, os pontos analíticos estariam definindo alinhamentos distintos entre o polo geogênico e os *end-members* antropogênicos. Oliveira *et al.* (2016) utilizando o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ conseguiram distinguir em sedimentos de fundo do rio Murucupi componentes antropogênicos ligados aos efluentes domésticos de uma possível contribuição de lama vermelha do polo industrial de Barcarena, próximo à cidade de Belém.

No setor sul da Orla de Belém, os sedimentos do Estaleiro Reicon e da desembocadura do canal do Una apresentaram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ praticamente similares de 1,163 e 1,165, respectivamente, as quais são as menores encontradas nesse trabalho. O valor encontrado para o ponto Canal do Una condiz com o valor de 1,167 encontrado em sedimentos de fundo do mesmo setor por Oliveira (2009). Aparentemente essa contribuição antropogênica difusa está de fato relacionada ao canal do Una mais também à maior concentração de estaleiros naquele setor e de outras possíveis fontes de metais. Como todos os dados se posicionam na mesma linha de tendência, não há como evidenciar uma fonte antropogênica específica de Pb proveniente dos estaleiros.

Em complemento, a comparação da composição isotópica de Pb dos sedimentos da desembocadura do Canal do Una ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,165$), com aquela dos sedimentos da foz do rio Paracuri ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,194$) no setor norte da orla de Belém e do canal Val de Cans, localizado entre os dois setores ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,172$) Santos *et al.* (2012) sugere a existência de uma relação entre os tamanhos das bacias de drenagem, densidade populacional e atividades urbanas, e a contribuição antropogênica nas áreas de desembocadura.

No setor norte da Orla de Belém e ao longo do rio Maguari, as variações de razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ estão dentro do intervalo do ponto de referência da Ilha da Barra (1,189) e os encontrados por Moura *et al.* (2004) próximos a foz do “Furo” do Maguari (1,196 a 1,198), considerados geogênicos. No rio Maguari, apenas o ponto identificado como “cemitério de embarcações” apresentou uma menor razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,183$) e pode indicar um aumento de contribuição antropogênica de Pb pela deterioração das embarcações abandonadas e do estaleiro em atividade.

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo estão distribuídos de forma relativamente homogênea nos sedimentos de fundo da foz do rio Maguari e no setor norte da Orla de Belém, com valores entre 1,189 e 1,197. Considerando o valor de 1,189

para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de referência escolhida nesse trabalho (Ponto Ilha da Barra – P6), sugere-se que o intervalo de assinatura isotópica do Pb geogênico para o sistema hidrográfico de Belém esteja no intervalo entre 1,189 e 1,20, ampliando o intervalo anteriormente aceito de $\sim 1,196\text{-}1,204$ (Moura *et al.* 2004, Oliveira *et al.* 2016, Santos *et al.* 2012). Portanto, não há evidências nesses setores de uma contribuição antropogênica significativa de Pb, seja difusa ou seja pontual, relacionada às atividades dos estaleiros. Somente no ponto “Cemitério de embarcações – P5”, onde há um grande número de embarcações abandonadas e bastante degradadas, além de um estaleiro em atividade, a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentou um valor menor de 1,183 sugerindo uma possível contribuição pontual.

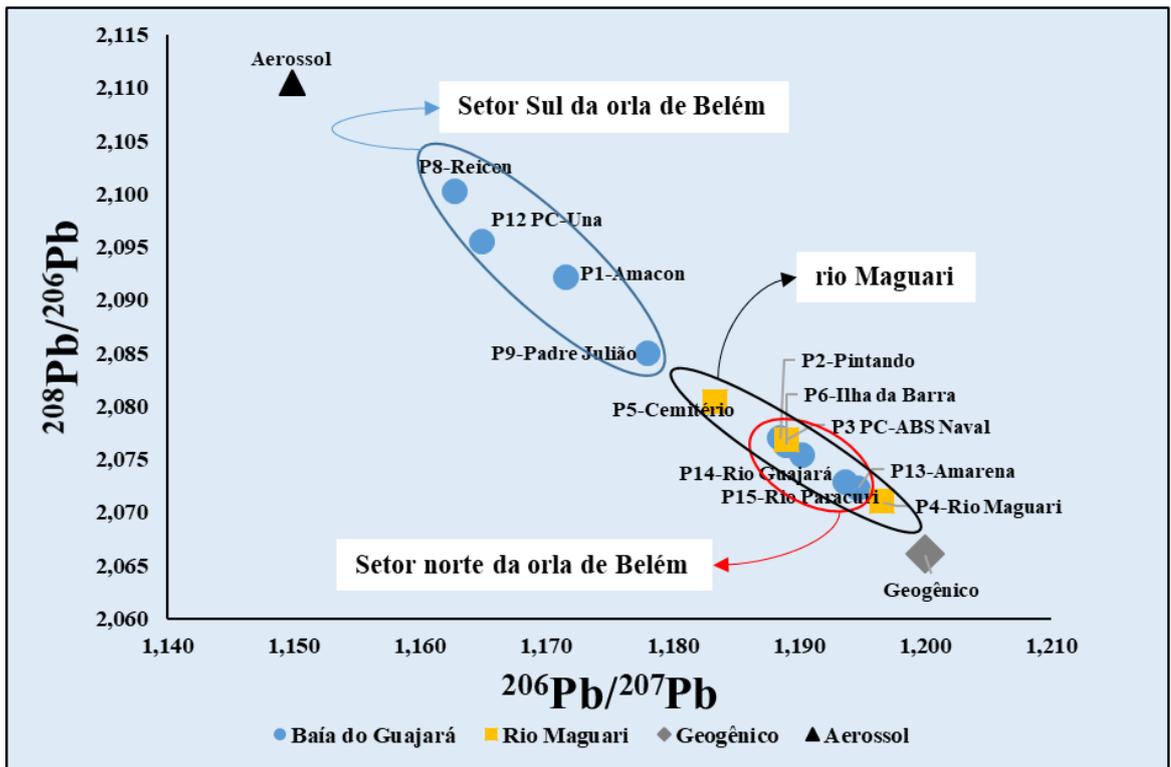
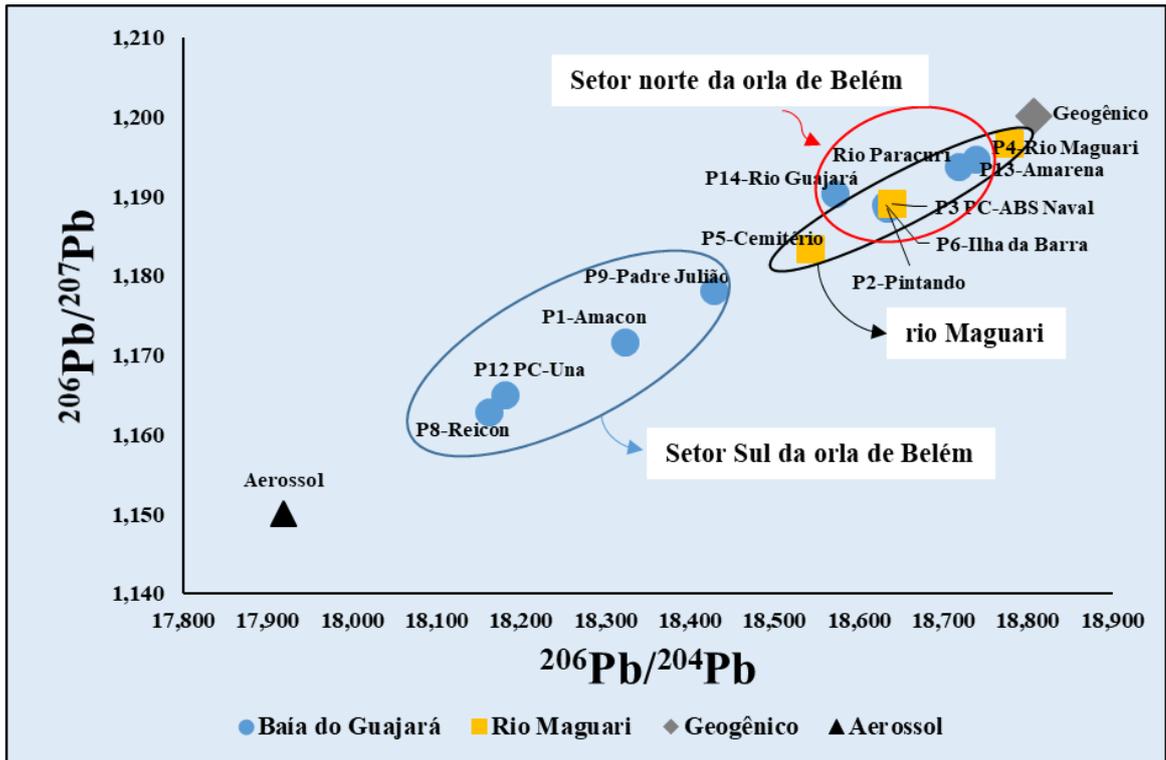


Figura 26 – Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossóis do distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Oliveira *et al.* (2016), Santos *et al.* (2012).

14.3 AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DA INFLUÊNCIA DOS ESTALEIROS E O CASO DO CANAL DO UNA

A figura 27 exibe os diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos estaleiros Amacon 2 e ABS Naval, além do canal do Una com múltiplos pontos de coleta. Ambos os diagramas apresentam uma linha de tendência entre os pontos extremos. Para os dois estaleiros, os sedimentos mais próximos dos estaleiros mostram uma composição isotópica um pouco mais antropogênica. Isto poderia significar que existe uma contribuição local dos estaleiros para o Pb dos sedimentos mas que de qualquer forma essa contribuição é muito localizada pois assim que se afasta um pouco, a assinatura isotópica fica mais elevada. Isso é relevante tanto no caso do Estaleiro ABS Naval quanto ao Estaleiro Amacon 2 onde a priori não haveria uma contribuição antropogênica difusa significativa, ao contrário do que ocorre no setor sul da orla de Belém.

Para o canal do Una, os três pontos coletados na sua desembocadura apresentam as menores razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras coletadas nesse estudo. No entanto, o ponto P12 PA Una (mais próximo a comporta do Una) apresentou razão isotópica maior que o ponto P12 PC Una (desembocadura do canal do Una na baía), evidenciando que as razões tendem a ser menores à jusante do canal similar ao comportamento das concentrações de Pb identificadas por Corrêa & Pereira (2002), onde as maiores concentrações se encontram à jusante. No caso das amostras do canal do Una analisada neste trabalho, há esse comportamento inesperado da amostra da comporta, a qual tem assinatura praticamente geogênica. Certamente isso representa um ponto localizado com assinatura local específica e não deve representar a assinatura isotópica do material trazido pelo canal do Una.

Como foi comentado no item anterior, as composições isotópicas da desembocadura do canal do Una quando comparadas àquelas da desembocadura do canal Val-de-Cans (amostra C.V.C, Santos *et al.* 2012), localizado mais ao norte do canal do Una, e da foz do rio Paracuri, no setor norte da orla de Belém, têm razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bem distintas. Essa diferença provavelmente se deve ser atribuída ao tamanho e extensão dos canais/rio e a influência maior dos efluentes domésticos jogados nesses canais (Una e Val de Cans) em relação ao rio Paracuri. Além disso, a maré desempenha um papel importante no transporte dos materiais particulados, uma vez que dependendo do horário da abertura das comportas dos canais, o material particulado pode ser transportado rio acima ou rio abaixo.

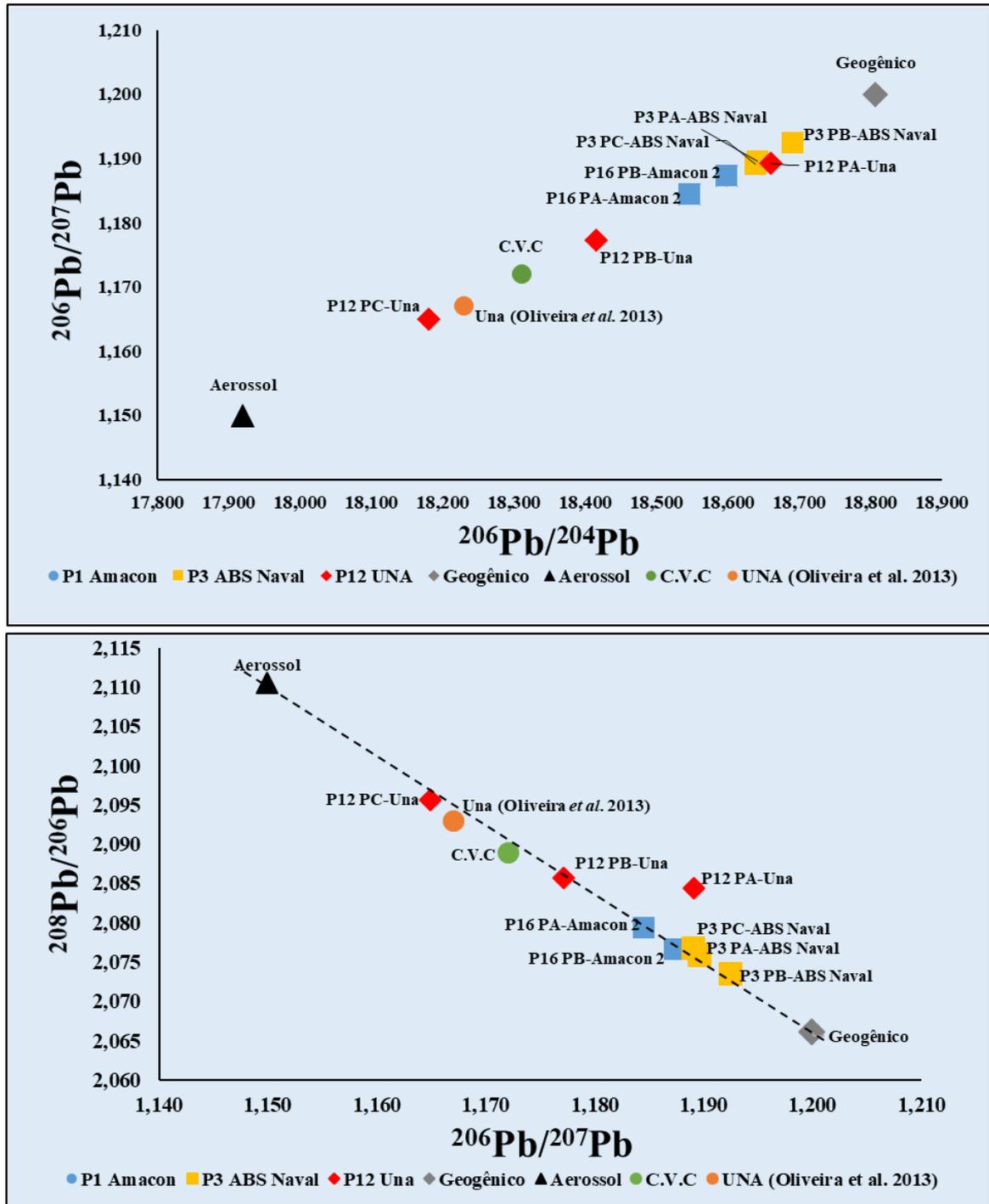


Figura 27 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossol Distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Oliveira *et al.* (2016), Santos *et al.* (2012); C.V.C: Santos *et al.* (2012); Una: Oliveira *et al.* (2013).

14.4 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

Os resultados isotópicos de Pb para o material particulado em suspensão coletado na orla de Belém, rio Maguari e Ilha da Barra estão apresentados junto com os sedimentos de fundo nos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 28).

Para as amostras de MPS os valores são geogênicos. Apenas uma amostra forneceu razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com valor um pouco mais baixo (1,183). Com exceção das amostras de sedimento de fundo e MPS do Estaleiro Rio Maguari, todas as amostras mostraram considerável diferença entre as as razões isotópicas do MPS e os sedimentos de fundo na mesma localização. A maior diferença ocorreu nas amostras do Estaleiro Amacon (Ponto P1), localizado no setor sul da orla de Belém onde o MPS e o sedimento de fundo apresentaram razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,191 e 1,172, respectivamente. No ponto de referência da ilha da Barra, a amostra de MPS apresentou razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,198 e o sedimento de fundo de 1,189. Oliveira *et al.* (2016), ao estudar o MPS coletado na proximidade da desembocadura do canal do Una obteve uma razão isotópica de 1,188 (este valor foi acrescentado nos diagramas abaixo) e na margem oeste da baía, próximo a ilha das Onças, o valor foi de 1,174.

Os MPS analisados neste trabalho (e o ponto analisado no canal do Una por Oliveira *et al.* (2016) com valor de 1,188) mostram assinatura isotópica praticamente geogênica. Por outro lado, o MPS analisado por Oliveira *et al.* (2016) e os dados dos sedimentos de fundo da porção sul da ilha das Onças na margem oeste da baía (Santos *et al.* 2012) apresentaram assinatura isotópica mais antropogênica (1,174 para o MPS e 1,175-1,173 para os sedimentos de fundo).

Nos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ notamos o comportamento das razões ao longo da baía e que se mostra influenciado pela atividades antropogênicas próximas, visto que a menor razão se encontra no cemitério de embarcações onde há um grande número de embarcações abandonadas com pinturas antigas e descascadas, além da presença do estaleiro ativo. A amostra do Estaleiro Pintando, localizado em Icoaraci (setor norte da orla de Belém) apresentou razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1,193, porém a amostra do Estaleiro Amacon (setor sul da orla de Belém), localizado a menos de 500 metros do canal do Una forneceu razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ =1,172, valor este que difere do encontrado por Oliveira *et al.* (2016) ao analisar o MPS na desembocadura do canal do Una cuja razão foi de 1,188.

Não foi encontrada nenhuma correlação entre as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo e MPS correspondente, entretanto todos os pontos mostraram uma

linha de tendência, confirmando a mistura entre as diversas fontes de Pb tanto para os sedimentos quanto para o material em suspensão.

Os registros mencionados neste estudo a respeito do MPS e sedimentos de fundo no sul da margem oeste da baía mostram que há uma influência antrópica. Isso indica que deve ser realizado um estudo sistemático do material em suspensão levando em conta as marés, correntes e variações sazonais que tornam a hidrodinâmica do sistema estuarino complexo. No caso dos sedimentos de fundo, praticamente não há influência sazonal ou de marés pois há um efeito de média já que o sedimento coletado representa certamente vários anos de deposição. O caso do MPS é diferente. Se a maré estiver enchendo ou vazando no período de coleta, o MPS pode ter proveniência distinta e, portanto uma assinatura isotópica distinta.

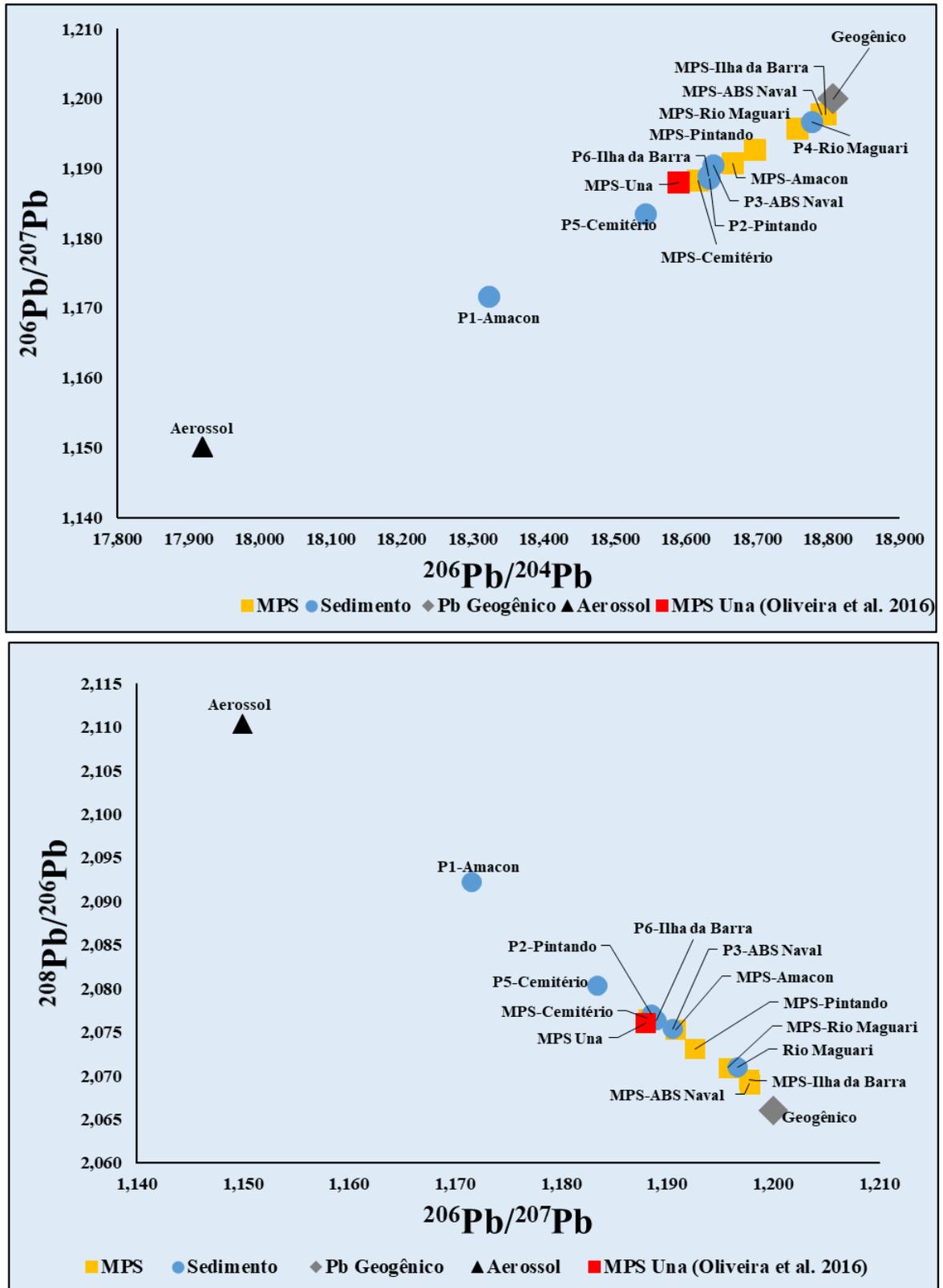


Figura 28 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para as amostras dos MPS coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Aerossóis do distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000); Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Oliveira *et al.* (2016), Santos *et al.* (2012); MPS Una: Oliveira *et al.* (2016).

14.5 CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS DOS CASCOS E TINTAS E COMPARAÇÃO COM OS SEDIMENTOS DE FUNDO

A razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para os fragmentos de casco+tinta variaram de 1,124 a 1,195. O fragmento C5 (cemitério de embarcações) apresentou razão geogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,195$). O fragmento C1 (Estaleiro Amacom - setor sul da orla de Belém) e o fragmento C3 (Estaleiro ABS Naval - rio Maguari) apresentaram razões parecidas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,128$ e $1,124$ respectivamente. Enquanto que o fragmento C2 (setor norte da orla de Belém) apresentou uma razão intermediária $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1,175$.

O fato das menores razões isotópicas terem sido encontradas nos fragmentos de coloração vermelha (C1, C2, C3), sugere que essas assinaturas isotópicas sejam provocadas pela presença de zarcão, já que esse material é composto essencialmente por Pb. O fragmento C5 que forneceu a maior razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ não apresenta essa coloração e sua assinatura isotópica deve ser controlada pelas tintas utilizadas, mais ricas em Cu e Zn e com teor baixo de Pb. O valor intermediário do fragmento C2 pode ser explicado por uma menor quantidade de zarcão e maior quantidade de tintas do que as duas amostras C1 e C3.

No diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (figura 29a), as assinaturas isotópicas dos fragmentos de tinta+casco dos estaleiros ABS Naval e Amacom apresentam valores muito baixos (pouco radiogênicos) e diferentes, além de mais baixos que no caso dos aerossóis, o que é um fato notável em relação aos estudos anteriores realizados na região de Belém. Até o momento a assinatura isotópica dos aerossóis ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15$) era a mais baixa para a região metropolitana de Belém e, portanto, considerada como representativa do *end-member* antropogênico. Apesar dessas assinaturas isotópicas muito baixas, as amostras de fragmentos casco+tinta se alinham na mesma reta definida pelas outras amostras, incluindo o polo geogênico e os aerossóis. Portanto, não há como diferenciar nesse diagrama uma possível influência específica dos fragmentos da contribuição antropogênica difusa.

Entretanto, apesar da diferença muito grande encontrada entre as diferentes amostras de fragmentos, as assinaturas isotópicas de Pb dos sedimentos de fundo correspondente não variam significativamente, o que indica uma influência limitada dos componentes dos fragmentos (tinta, zarcão, metal etc.) nos sedimentos de fundo. No caso contrário, com o grande contraste de composição isotópica, os sedimentos de fundo deveriam deslocar-se ao longo da linha de tendência para posicionar-se bem mais próximo do polo antropogênico definido pelos fragmentos de casco no diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

No caso do ponto P1 (Estaleiro Amacom), os sedimentos apresentam um assinatura bem mais antropogênica em relação aos sedimentos P2, P3 e P5. Esse poderia retratar uma contribuição dos componentes dos fragmentos de casca, entretanto, a localização desse ponto de amostragem no setor sul da Orla de Belém, nas proximidades da desembocadura do Canal do Una, sugere que essa assinatura isotópica seja devido à contribuição difusa ligada aos efluentes urbanos e esgotos domésticos, como foi comentado anteriormente nos capítulos 14.2 e 14.3.

No diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, a situação se repete, porém os dados isotópicos dos fragmentos C1, C2 e C3 parecem se deslocar um pouco mais do alinhamento Pb geogênico-aerossóis, sobretudo no caso da amostra C3 – Estaleiro ABS Naval. Oliveira *et al.* (2016), ao estudar fontes de poluição do Rio Murucupi, conseguiu excluir a participação de lama vermelha, resíduo industrial do polo industrial de Barcarena, do componente antropogênico encontrado nos sedimentos de fundo do rio Murucupi utilizando o diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Entretanto, no caso da Orla de Belém e do rio Maguari, essa diferença é muito pequena para produzir uma assinatura isotópica diferenciada nos sedimentos de fundo dos estaleiros e é provável que essa fonte entre como um dos componentes subordinados da contribuição antropogênica difusa da baía do Guajará.

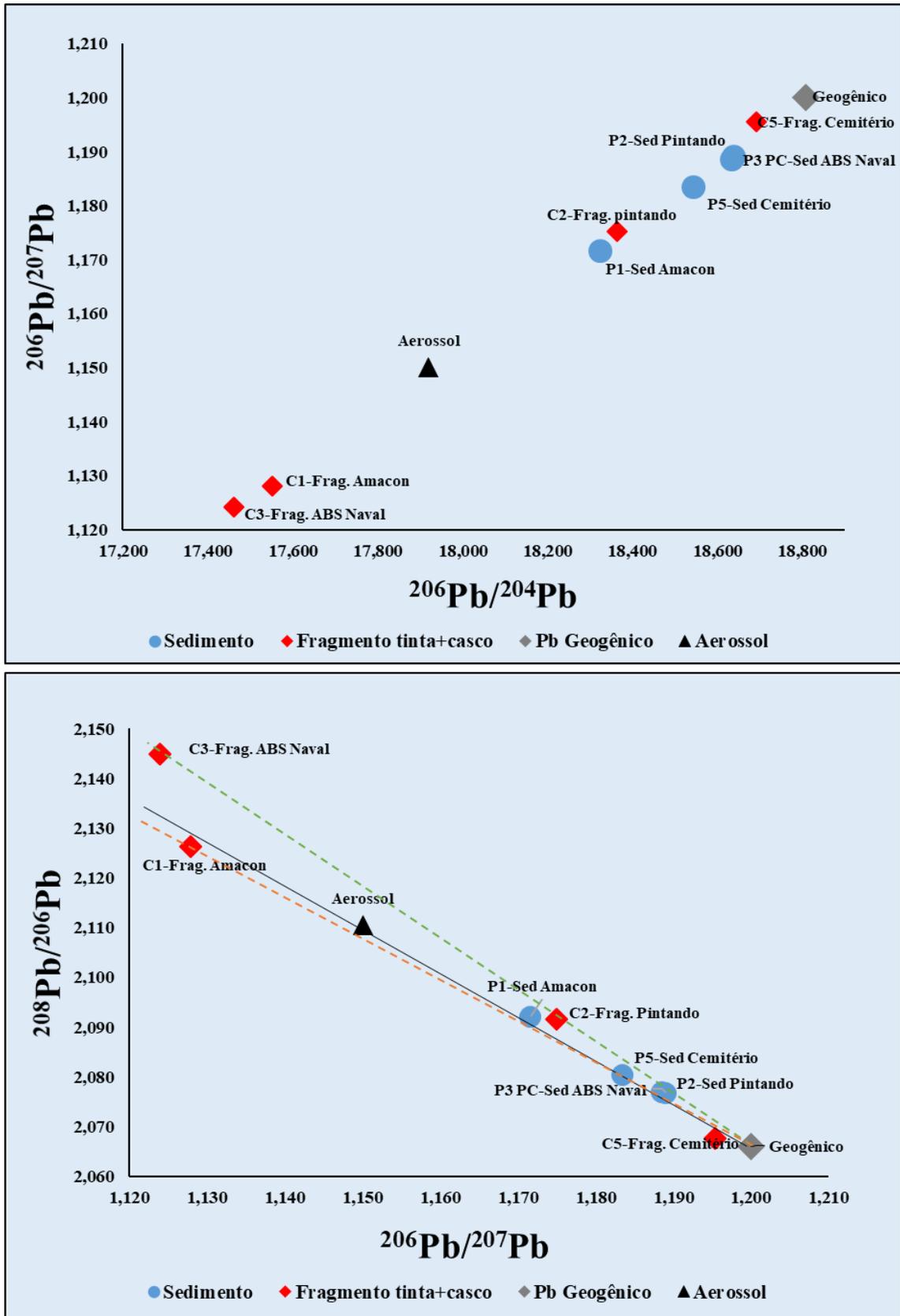


Figura 29 - Diagramas isotópicos Pb-Pb para os fragmentos coletados ao longo da orla de Belém (margem leste da baía do Guajará) e na foz do rio Maguari. (a): diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e (b): diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Frag: fragmento; Sed: sedimento. Aerossol Distrito de Icoaraci: Bollhöfer & Rosman (2000), Pb geogênico: Moura *et al.* (2004), Oliveira *et al.* (2016), Santos *et al.* (2012).

15. CONCLUSÕES

Os dados geoquímicos e isotópicos de Pb obtidos em sedimentos de fundo, material particulado em suspensão e fragmentos de casco e tintas de navios de estaleiros dos setores norte e sul da orla de Belém e da foz do rio Maguari, na margem leste da baía do Guajará, permitiram ter-se as seguintes conclusões:

Nas amostras de sedimentos de fundo dos estaleiros da orla de Belém e do rio Maguari, existem variações importantes de concentrações de Pb da fração biodisponível, desde valor similar ao ponto de referência (11 mg kg^{-1}) até 25 mg kg^{-1} . Essas variações sugerem processos incipientes de ação antrópica. Ainda assim, os teores estão dentro do patamar das concentrações encontradas até agora e não mostram evidências de uma contribuição significativa de Pb ligada à proximidade dos estaleiros. Os intervalos similares de concentração de Pb biodisponível entre os diversos setores estudados (Porções norte e sul da orla de Belém e rio Maguari) mostram que não há nenhum padrão claro de distribuição dos teores do Pb nos setores estudados. Essas concentrações, se mostraram sistematicamente inferiores aos valores de referência TEL (35 mg kg^{-1}) e PEL ($91,3 \text{ mg kg}^{-1}$), dessa forma indicando que o Pb não está causando efeitos danosos a biota, nessas áreas do sistema guajarino.

No setor norte da Orla de Belém e ao longo do rio Maguari, as variações de razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ estão dentro do intervalo do ponto de referência da Ilha da Barra e dos valores considerados geogênicos em trabalhos anteriores (1,189–1,197). Apenas o ponto identificado como “cemitério de embarcações” apresentou uma menor razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,183$) e pode indicar um aumento de contribuição antropogênica de Pb pela deterioração das embarcações abandonadas e do estaleiro em atividade.

No setor sul da Orla de Belém, praticamente todos os sedimentos dos estaleiros e da desembocadura do canal do Una apresentaram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixos (1,163 e 1,178), apontando contribuição antropogênica. Aparentemente essa contribuição antropogênica difusa está relacionada ao canal do Una e também à maior concentração de estaleiros e de outras possíveis fontes de metais.

Em complemento, a comparação da composição isotópica de Pb dos sedimentos da desembocadura dos canais de drenagem dos setores norte e sul da orla de Belém sugere a existência de uma relação entre contribuição antropogênica e tamanho das bacias de drenagem, densidade populacional e atividades urbanas.

Não foi encontrada nenhuma correlação entre as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo e MPS correspondente, entretanto todos os pontos mostraram uma linha de tendência, confirmando a mistura entre as diversas fontes de Pb tanto para os sedimentos quanto para o material em suspensão.

As assinaturas isotópicas dos fragmentos de casco+tintas se posicionam na mesma linha de tendência estabelecida entre um polo geogênico e um polo antropogênico (aerossóis), para o sistema hidrográfico de Belém, impossibilitando evidenciar uma fonte antropogênica específica de Pb proveniente dos estaleiros. A comparação dessas assinaturas dos fragmentos de casco+tinta com os sedimentos de fundo dos respectivos estaleiros indica que essa possível fonte antropogênica entra como apenas um dos componentes subordinados da contribuição antropogênica difusa da baía do Guajará.

Por fim, com base nos dados deste estudo e nos trabalhos já desenvolvidos no sistema hidrográfico de Belém, propõe-se estender o intervalo de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do Pb geogênico para 1,189–1,204 para o sistema hidrográfico de Belém como um todo.

REFERÊNCIAS

- Albarède F. & Beard B. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **55**: 113-152.
- Araújo D.F. 2012. *Isótopos de Cu e Zn: metodologia e aplicação como traçadores de fontes e processos biogeoquímicos na bacia do lago Paranoá – DF*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 152 p.
- Baird C. & Cann M. 2008. *Química ambiental*. 4. ed. Porto Alegre, Bookman. 773 p.
- Barros N.S., Britto A.L., Ximenes J. 2016. Alterações da dinâmica hídrica na formação espacial urbana da bacia do Paracuri, Belém – PA. In: ANPARQ, 4º Encontro da Associação Nacional de Pesquisa e Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Porto Alegre/RS, *Anais[...]*. Disponível em: <https://enanparq2016.files.wordpress.com/2016/09/s04-01-barros-n-britto-a-ximenes-j.pdf>. Acesso em: 22/06/2020.
- Belúcio E.F. 1999. *Estudo da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do Furo do Maguari*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém-Pa, 39 p.
- Beskowitz B., Dror I., Yaron B. 2008. *Contaminant geochemistry - interaction and transport in the subsurface environment*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 412 p.
- Bianchi T.S. 2007. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford, Oxford University Press, 706 p.
- Bird G. 2011. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International*, **37**: 802-819.
- Bollhöfer A. & Rosman K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The southern hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (19): 3251-3262.
- Brady J.P., Ayoko G.A., Martens W.N., Goonetilleke A. 2014. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of deception bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **81**: 248-255.
- Carvalho M.C. 2001. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no lago Água Preta, na região metropolitana de Belém*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 93 p.
- Carvalho J. H. S. 2012. *Distribuição e registro histórico de metais pesados e assinaturas isotópicas de Pb em testemunhos de sedimentos de fundo da baía do Guajará, Belém-PA*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 90 p.
- Carvalho Z.L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci – PA*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 75 p.

- Chapman P.M. & Wang F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** (1): 3-22.
- Corrêa J. A. M. & Pereira K. R. Estudo da dispersão de metais pesados em sedimentos da orla de Belém. 2002. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra*, **14**: 79-101.
- Costa L.D.F., Mirlean N., Wasserman J.C., Wallner-Kersanach M. 2016. Variability of labile metals in the estuarine sediments in areas under influence of antifouling paints, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, **75**: 580.
- Cunha B., Machado W., Marra A., Araújo D., Garnier J., Martins A., Saliba B., Geraldês M. 2018. Lead source assessment by isotopic and elementary composition in the transition from pristine to polluted condition of coastal sediments. *Journal of Sedimentary Environments*, **3** (1): 46-53.
- Cunha B.C.A., Rocha D., Geraldês M.C., Pereira S.D., Almeida A.C. 2009. Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: antropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba bay (SE-Brazil). *Journal of Coastal Research, Special Issue*. **56**: 797-801.
- DeVivo B., Belkin H.E., Lima A. (ed). 2008. Environmental geochemistry: site characterization, data analysis and case histories. [S.l.], Elsevier, 429 p.
- Dickin A.P. 2005. Lead isotopes. In: Dickin A.P. *Radiogenic isotope geology*. Second Edition. Cambridge, Cambridge University press, p. 99-133.
- Geng J., Wang Y., Luo H. 2015. Distribution, sources, and fluxes of heavy metals in the Pearl River Delta, South China. *Marine Pollution Bulletin*, **201**: 914-921.
- Geraldês M.C., Paula A.H., Godoy J.M., Valeriano C.M. 2006. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple antropogenic sources. *Journal of Geochemical Exploration*, **88**: 384-388.
- Geraldês M.C., Pereira S.D., Villena H.H., Hermes F.W. 2015. Pb isotopes study in recent sediments from Paraty Bay (Rio de Janeiro, Brazil): antropogenic versus oceanic signatures. *International Journal of Geosciences*, **6**: 645-655.
- Gioia S.M.C.L., Pimentel M.M., Tessler M., Dantas E.L., Campos J.E.G., Guimarães E. M., Maruoka M.T.S., Nascimento E.L.C. 2006. Sources of antropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasilia-central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**: 125-142.
- Gregorio A.M.S. & Mendes A.C. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajará Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*, **29**: 609-618.
- Guilherme L.R.G., Marques J.J., Pierangeli M.A.P., Zuliani D.Q., Campos M.L., Marchi G. 2005. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Torrado-Vidal P., Alleoni L.R.F., Cooper M., Silva A.P. (eds.). *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, p. 345-390.

- Holanda N.S. 2010. *Comportamento de metais pesados e nutrientes nos sedimentos de fundo da baía do Guajará e baía do Marajó*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém-Pa, 100 p.
- Hortellani M.A. & Sarkis J.E.S. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Química Nova*, **31** (1): 10-19.
- Jain C.K. & Ram D. 1997. Adsorption of metal ions on bed sediments. *Hydrological Sciences*, **42**(5): 713-723.
- Komárek M., Ettler V., Chrastny V., Mihaljeric M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environmental International*, **34**: 562-577.
- Lafon J.M., Rodrigues E.M.S. Scheller, T. 1993. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: SBGq, 4º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília,DF, *Boletim resumos expandidos*, p. 242 – 244.
- Marques Jr A.N., Monna F. Silva Filho E.V., Fernex F.E., Simões Filho F.F. 2006. Apparent discrepancy in contamination history of a sub-tropical estuary evaluated through ^{210}Pb profile and chronostratigraphical markers. *Marine Pollution Bulletin*, **52**: 532-539.
- 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 Amazônica*, **35** (2): 207-214.
- Moraes R.P., Figueiredo B.R., Lafon J.M. 2004. Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira valley, Southeastern Brazil. *Terrae*, **1**(1): 26-33.
- Moura C.A.V., Gaudette H.E., Carvalho M.C., Morales G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae*, **1** (1): 16-25.
- Mirlean N., Robinson D., Kawashita K., Vignol M.L., Conceição R., Chemale F. 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable isotope ratios. *Atmospheric Environment*, **39**: 6204-6212.
- 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*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 104 p.
- Ogugbuaja V.O., Schwarzer R.R., Wilson B. 1984. The analysis of aqueous sediments for heavy metals. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering*. **19** (8): 911-924.
- Oliveira D.C., Lafon J.M., Lima M.O. 2016. Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil. *International Journal of Sediment Research*. **31**: 226-236.

Oliveira E.C. 2016. *Geoquímica elemental e isotópica Pb-Sr-Nd dos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Belém e do litoral paraense*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 137 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.

Oliveira S. P. 2009. *Estudo da composição isotópica de Pb em organismos bentônicos, poliquetas (Namalycastis abiuma) e oligoquetas da baía do Guajará e rio Guamá*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 92 p.

Oliveira S.P., Moura C.A.V., Rosa Filho J.S. 2013. Avaliação de Oligochaeta (Tubificinae) e Polychaeta (*Namalycastis abiuma*) como bioindicadores da composição isotópica de chumbo: exemplo estuário guajarinense, Belém (PA), Brasil. *Pesquisas em Geociências*, **40** (2): 141.

Oliveira S.M.B., Pessenda L.C.R., Favaro D.I.T., Babinski M. 2012. A 2400-year record of trace metal loading in lake sediments of Lagoa Vermelha, southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **33**: 1-7.

Oskierski A.C., Sindern S., Lima R.F.S., Petta R.A. 2009. Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil). *Environ Geol.*, **58**: 1811-1817.

Paradas W.C. & Amado Filho G.M. 2007. Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? *Brazilian Journal of Oceanography*, **55**(1): 51-56.

Pinheiro R.V.L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará – Belém (PA)*. MS Dissertation, Centro de Geociências, UFPA, 164 p.

Rees A.B., Turner A., Combern S. 2014. Metal contamination of sediment by paint peeling from abandoned boats, with particular reference to lead. *Science of the Total Environment*, **494**: 313-319.

Rossetti D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea-level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**: 77-89.

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

Santos S.N., Lafon J.M., Correa J.A.M., Babinski M., Dias F.F, Taddei M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do Rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). *Química Nova*, **35** (2): 249-256.

Saraiva A.L.L. 2007. *Estudo sedimentológico e químico em sedimentos de fundo na baía do Guajará-Belém (PA)*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,Pa, 125 p.

Singh N., Turner A. 2009. Trace metals in antifouling paint particles and their heterogeneous contamination of coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. **58**: 559-564.

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.

Vinagre M.V.A., Lima A.C.M., Lima Junior D.L. 2015. Estudo do comportamento hidráulico da Bacia do Paracuri em Belém (PA) utilizando o programa Storm Water Management Model. *Eng Sanit Ambient*, **20** (3): 361-368.

World Health Organization (WHO). 2001. Lead. *In: World Health Organization (WHO). Air quality guidelines*. Second Edition. Copenhagen, Denmark. p. 00-00.

World Health Organization (WHO). 2010. *Preventing disease through healthy environments*. [S.l.].

Wiley M. (ed.). 1976. *Estuarine processes: circulation, sediments, and transfer of material in the estuary*. London, Academic Press, Inc. v. 2, 428 p.