



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 429

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS E ORGANISMOS BENTÔNICOS DO TERMINAL DE
MIRAMAR (BAÍA DO GUAJARÁ – BELÉM – PARÁ – AMAZÔNIA)**

i

Dissertação apresentada por:

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO M. CORRÊA (UFPA)

**BELÉM/PARÁ
2014**



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

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS E ORGANISMOS BENTÔNICOS DO TERMINAL DE
MIRAMAR (BAÍA DO GUAJARÁ – BELÉM – PARÁ – AMAZÔNIA)**

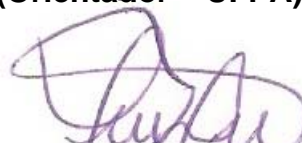
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS

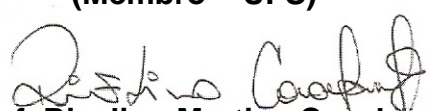
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data da Aprovação: 14 / 01 / 2014

Banca Examinadora:


Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)


Prof. Flaviana Cardoso Damasceno
(Membro – UFS)


Prof. Rivelino Martins Cavalcante
(Membro – UFC)

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Santos, Camila Carneiro dos, 1990-

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e organismos bentônicos do Terminal de Miramar (Baía do Guajará - Belém - Pará - Amazônia) / Camila Carneiro dos Santos. - 2013.

Orientador: José Augusto Martins Corrêa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013.

1. Sedimentos (Geologia) - Guajará, Baía de (PA). 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Aspectos ambientais. 3. Estuários - Guajará, Baía de (PA) - Aspectos ambientais. I. Título.

CDD 22. ed. 551.354098115

Aos meus amados pais,
eternos companheiros e educadores.

*“O sucesso não é o final, o fracasso não é fatal:
o que conta é a coragem para seguir em frente.”*

Mestre Ariévlis

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que sempre iluminou o meu caminho, o que não foi diferente durante mais esta caminhada.

Aos meus pais, Galeze e Maria Amélia, irmã, Nat e noivo Glauber pela maneira especial de me darem força e coragem, incentivando nos momentos difíceis. Amo vocês!

Ao meu orientador Prof Dr José Augusto pela atenção, confiança e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às Professoras Dra Elina Caramão (UNIT Aracaju) e Dra Flaviana Damasceno (UFS) pelo acolhimento, orientação, atenção e conhecimentos passados.

Ao Programa de Pós-Graduação pela estrutura e apoio financeiro para a execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo.

Aos amigos Bruno, Glauber, John, Marina, Yuri, Youssef e Álvaro que me ajudaram nas árduas expedições de campo.

Aos colegas que fiz durante o período em que estive no Lab. de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes da UFS e que tanto me ajudaram, em especial ao Michel, Lukas e Mozart.

À Prof^a Susy Eli Gouveia pela amizade e oportunidade de ministrar em conjunto com a mesma a disciplina Oceanografia Química de Estuários (Faculdade de Oceanografia).

Aos Professores do Instituto de Geociências pelo apoio e conhecimentos adquiridos.

Aos funcionários do Instituto de Geociências pela atenção e ajuda recebidas.

Aos colegas que entraram comigo no mestrado pela amizade e por me tornarem uma pessoa mais confiante e profissional. Sorte e perseverança a todos nós!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΣHPA	Quantidade total de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ΣHPAs_{MED}	Média da ΣHPA
%Rec	Percentual de Recuperação
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
Cri	Criseno
CYP	Citocromo P450
DCM	Diclorometano
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Fen	Fenantreno
Fl	Fluoranteno
GC	Cromatografia Gasosa / Cromatógrafo Gasoso
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HC	Hidrocarboneto
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Ind	Indeno(1,2,3cd)pireno
LC	Cromatografia Líquida
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno
ND	Não Detectado

PI	Padrão Interno
Py	Pireno
TEMIR	Terminal Petroquímico de Miramar
TPV	Temperatura Programada de Vaporização
TR	Tempo de Retenção
UNIT	Universidade Tiradentes – Aracaju
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFS	Universidade Federal de Sergipe

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Tipos e quantidades médias das cargas mais exportadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos	10
FIGURA 2	Tipos e quantidades médias das cargas mais importadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos	10
FIGURA 3	Classificação genérica dos hidrocarbonetos (VOLLHARDT; SCHORE, 2004)	14
FIGURA 4	Esquema geral do transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre as esferas terrestres (modificado de MINGHO; TSUNODA, 2005)	16
FIGURA 5	Esquema generalizado dos processos de biotransformação e de eliminação de HPAs em poliquetas (JÖRGENSEN et al., 2008)	23
FIGURA 6	Classificação dos métodos cromatográficos segundo o modo de separação, com destaque para o método que será utilizado neste trabalho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, op. cit.)	25
FIGURA 7	Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso; a) cilindro do gás de arraste mantido sob alta pressão, b) injetor, c) coluna, d) detector e e) registrador (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998)	25
FIGURA 8	Pier do Terminal de Petroquímico de Miramar (TEMIR), Belém-PA	35
FIGURA 9	Área de estudo, baía do Guajará, com destaque aos pontos de amostragem no Terminal de Miramar (TEMIR)	36
FIGURA 10	Draga do tipo Petersen utilizada na coleta das amostras de sedimento	37
FIGURA 11	(A) Triagem inicial do material amostrado e (B) separação manual dos organismos	38
FIGURA 12	Poliqueta <i>Namalycastis abiuma</i>	39
FIGURA 13	Liofilização das amostras biológicas e de sedimento	40
FIGURA 14	Extração dos HPAs por banho em ultrassom	41
FIGURA 15	(A) Troca de solventes em evaporador rotativo e sob (B) fluxo	

	de nitrogênio	41
FIGURA 16	Coluna otimizada para os processos de clean up e fracionamento	43
FIGURA 17	Cromatógrafo GCMS – QP2010 Shimadzu	45
FIGURA 18	Fluxograma do processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS	45
FIGURA 19	Fluxograma do tratamento das amostras de sedimento	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados como prioritários em estudos ambientais de acordo com a EPA (1986)	14
Tabela 2	Origem dos HPAs e sua relação com a razão entre as massas dos mesmos	18
Tabela 3	Caracterização granulométrica e de MO presente nos sedimentos do TEMIR	48
Tabela 4	Concentração (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados, Σ HPAs, Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e %Rec encontrados nos sedimentos do TEMIR; ND = não detectado	50
Tabela 5	Σ HPAs em diferentes sedimentos de áreas urbanas e industrializadas	52
Tabela 6	Concentração (ng g^{-1}) média individual dos HPAs, média da Σ HPAs e média Σ HPAs leves e pesados encontradas nos poliquetas <i>Namalycastis abiuma</i> durante os períodos seco e chuvoso e a recuperação média do método utilizado	53
Tabela 7	Dados sobre a Σ HPA em diferentes matrizes biológicas	54
Tabela 8	Comparação entre os HPAs identificados nos sedimentos e nos poliquetas <i>Namalycastis abiuma</i> durante os dois períodos estudados	56
Tabela 9	Limites de detecção e quantificação (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados estabelecidos para o equipamento GCMS – QP2010 Shimadzu	57

RESUMO

Na baía de Guajará, foz do Rio Amazonas, localizam-se a capital do estado do Pará (Belém) e sua região metropolitana. Há nesta área um intenso tráfego de embarcações, assim como transporte e venda de combustíveis em postos flutuantes e atividades relacionadas ao armazenamento e transporte de derivados de petróleo no Terminal Petroquímico de Miramar (TEMIR). Pequenos derrames e descartes de combustíveis na água podem servir como fontes pontuais de poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são compostos orgânicos gerados pela combustão incompleta da matéria orgânica e encontram-se entre os contaminantes de maior interesse em estudos ambientais devido ao seu potencial mutagênico e carcinogênico. Uma forma de detectar e avaliar o impacto dos HPAs em um ambiente é através do uso de biomonitores, entretanto as análises quali e quantitativa nos sedimentos são mais amplamente utilizadas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de Cromatografia Gasosa acoplada à um Espectrômetro de Massas (GC/MS), os 16 HPAs considerados como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em sedimentos e nos organismos bentônicos (*Namalycastis abiuma*) do TEMIR. Foram realizadas expedições de campo em dezembro de 2012, março, maio e junho de 2013 representando os períodos seco, chuvoso (duas coletas) e seco, sucessivamente. Os teores de sedimentos finos dominaram em ambos os períodos de amostragem e a %Finos da baía do Guajará apresenta uma relação diretamente proporcional com a %MO. Com relação aos 16 HPAs estudados, 10 foram detectados nas amostras de sedimento do período chuvoso e 8 nas da estação menos chuvosa. Mesmo com uma menor diversidade de compostos aromáticos, os sedimentos amostrados durante o período seco apresentam maior Σ HPAs ($1.351,43 \text{ ng g}^{-1}$) do que os do período chuvoso ($263,99 \text{ ng g}^{-1}$), o que pode estar relacionado com o aumento da hidrodinâmica da baía do Guajará neste último período. A análise de correlação indicou que a Σ HPAs não parece ser influenciada pelas %Finos e %MO. O benzo(a)pireno representou 87% da Σ HPAs durante o período chuvoso, os demais HPAs apresentaram percentual $\leq 3\%$. Durante o outro período destacaram-se: o pireno (18% da Σ HPAs), o fluoranteno (16%), o criseno, o benzo(b)fluoranteno (15%) e o benzo(a)pireno (11%). O uso da razão geoquímica para a interpretação de prováveis origens dos HPAs indicou que o TEMIR apresenta um predomínio de

aromáticos de origem pirolítica. As atividades possivelmente responsáveis pelos teores de HPAs observados nos sedimentos e nos organismos bentônicos do TEMIR são o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio e particulados provenientes da emissão por carros e embarcações de pequeno e médio porte. A Σ HPAs parece influenciar a densidade dos poliquetas, pois foi observada uma redução de cerca de 50% no número de organismos durante o período seco quanto foi observado maior valor da Σ HPAs nos organismos. Dentre os 16 HPAs estudados, 11 foram detectados nos poliquetas durante o período seco (Σ HPAs_{MED}= 848,71 ng g⁻¹) e 10 durante a estação chuvosa (Σ HPAs_{MED}= 141,85 ng g⁻¹). Destacaram-se na estação menos chuvosa: o indeno(1,2,3-c,d)pireno (47%) e o pireno (23%). Enquanto que no período chuvoso: o pireno (23%), o criseno (17%), o fluoreno (17%) e o fluoranteno (13%), O %Rec obtido foi >>100% indicando um efeito de matriz e reduzindo precisão quantitativa dos resultados. O uso do poliqueta *N. abiuma* como biomonitor da poluição por HPAs em estuários não parece ser eficiente quando se tem um período amostral limitado, já que a coleta dos mesmos requer um grande esforço para obtenção de uma pequena quantidade de massa e o mesmo ainda acarreta em um efeito de matriz na análise cromatográfica (%Rec do método >> 100%) que pode vir a não ser corrigido por conta da pouca disponibilidade de massa amostral. Trabalhos com maior número amostral, que possibilitem análises estatísticas aprofundadas, e que abranjam outros pontos de coleta ao longo da baía do Guajará são necessários para comprovar matematicamente o que foi exposto nesta dissertação.

Palavras-chave: Sedimentos, Poliqueta, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Qualidade Ambiental, Estuário Amazônico.

ABSTRACT

In Guajará bay, mouth of the Amazon River, is located the capital of Pará state (Belém) and its metropolitan area. Exists in this area an intense boat traffic, as well as transportation and sale of fuels in floating docks and activities related to the storage and transportation of oil in Miramar Petrochemical Terminal (TEMIR). Small spills and discharges of oil in water can serve as sources of pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are organic compounds generated by incomplete combustion of organic matter (OM) and are among the contaminants of most interest in environmental studies due to their mutagenic and carcinogenic potential. One way to detect and evaluate the impact of PAHs in an environment is using biomonitors, however the qualitative and quantitative analysis in sediments are most widely used. This study aimed to evaluate, by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), the 16 PAHs considered as priority by the Environmental Protection Agency of the United States in sediments and benthic organisms (*Namalicastys abiuma*) of TEMIR. Field expeditions were carried out in December 2012, March, May and June 2013 representing the dried, wet (two samples) and dried seasons successively. Fine sediments levels dominated in both sampling periods and the %Fines in Guajará bays has a direct relationship to the %OM. In relation to the 16 PAHs studied, 10 of them were detected in the wet season sediments samples and 8 in the dried season. Even with a low diversity of aromatic compounds, sediment samples of the dried season presented greater Σ HPAs ($1.351,43 \text{ ng g}^{-1}$) than the sediments of the wet season ($263,99 \text{ ng g}^{-1}$), which can be related to the increased hydrodynamic in Guajará bay this last period. Correlation analysis indicated that Σ HPAs not seem to be influenced by %Fine and %OM. Benzo(a)pyrene accounted for 87% of Σ HPAs during the wet season, the other PAHs showed percentage $\leq 3\%$. During the other period stood out: pyrene (18% of Σ HPAs) fluoranthene (16%), the chrysene, benzo(b)fluoranthene (15%) and benzo(a)pyrene (11%). The use of the geochemical reason to interpret likely sources of PAHs indicated that there is a predominance of aromatics from pyrolytic origin in TEMIR. The activities that may be responsible for the PAHs levels observed in sediments and benthic organisms in TEMIR are the discharge of untreated domestic sewage and the emissions of particulates from cars and small/medium boats. The Σ HPAs seems to influence the density of polychaetes because a reduction of about 50% in the

number of organisms was observed during the dry season when there was the greater amount of Σ HPAs in their body structure. Among the 16 PAHs studied, 11 were detected in the polychaetes during the dry season (Σ HPAs_{MED} = 848,71 ng g⁻¹) and 10 in the wet season (Σ HPAs_{MED} = 141,85 ng g⁻¹). Were highlighted during the dried season: indeno(1,2,3-c,d)pyrene (47%) and pyrene (23%). While in the wet season: pyrene (23%), chrysene (17%), fluorene (17%) and fluoranthene (13%). The %Rec obtained was >>100% indicating a matrix effect and reducing the quantitative accuracy of results. The use of the polychaete *N. abiuma* as biomonitor of pollution by PAHs in estuaries not seem to be effective when the sample period is limited, because collecting it requires a great effort to obtain a small amount of mass and it still results in a matrix effect in the chromatographic analysis (method %Rec >> 100%) that may not be corrected due to the restricted availability of sample mass. Studies with a larger number of samples, enabling depth statistical analysis, and covering other collection points in Guajará bay are required to prove mathematically that has been stated in this dissertation.

Keywords: Sediments, Polychaete, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Quality, Amazon Estuary.