



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

TESE DE DOUTORADO Nº 160

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

Tese apresentada por:

ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES

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

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

BELÉM - PARÁ
2021

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

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

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

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

CDD 551.908115



**Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências**

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

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

TESE APRESENTADA POR:

ROBLEDO HIDEKI EBATA GUIMARÃES

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

Data de Aprovação: 17 / 12 / 2021

Banca Examinadora:

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Liev Tolstói

RESUMO

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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