



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

TESE DOUTORADO Nº 132

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS
AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)**

Tese apresentada por:

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

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

Coorientador: Profa. Dra. Flaviana Cardoso Damasceno (UFS)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Rodrigues, Camila Carneiro dos Santos, 1990-

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais de sistemas aquáticos amazônicos (do Estado do Pará e Amapá) / Camila Carneiro dos Santos Rodrigues. – 2018.

xx, 127 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa;

Coorientadora: Flaviana Cardoso Damasceno

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Sedimentos (Geologia) - Amazônia. 2. Sedimentos contaminados - aspectos ambientais - Amazônia. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Avaliação de riscos ecológicos. 5. Água - Poluição - Amazônia. I. Título.

CDD 22. ed. 551.35409811

Elaborada por
Maria do Socorro Barbosa Albuquerque
CRB-2/ 871



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

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)

TESE APRESENTADA POR

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

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

Data de Aprovação: 13 / 04 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Profa. Dra. Morgana Frena
Membro – UFSC

Profa. Dra. Sílvia Keiko Kawakami
Membro – UPFA

Profa. Dra. Lilian Lund Amado
Membro – UFPA

Prof. Dr. Marcelo Oliveira Lima
Membro - IEC

À minha amada família, que foi meu Norte
nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, minha fortaleza em todos os momentos da minha vida, por toda a coragem, luz, determinação e força na escolha da direção correta a tomar.

Para chegar até a conclusão deste trabalho tive a ajuda fundamental de várias pessoas e eu não poderia deixar de registrar os meus sinceros agradecimentos:

À minha família, ao meu pai Galeze, que sempre acreditou em mim e me incentivou. À minha mãe, Maria Amelia, pelo seu apoio incondicional e sendo minha fonte de força e fé. À minha querida irmã Natália, mesmo que distante, pelo amor e amizade. Ao meu esposo e amigo Glauber pela paciência e ajuda nos trabalhos pesados.

Ao professor José Augusto Martins Corrêa, por aceitar me orientar e pela confiança em mim depositada. Agradeço as sugestões, críticas e orientações;

À professora Flaviana Cardoso Damasceno, do Instituto de Química da Universidade Federal de Sergipe, pela orientação e por sua colaboração, disposição e amizade;

À amiga Susy Eli Marques Gouveia, pelo incentivo que me deu para eu iniciar o doutorado;

Aos meus amigos e parceiros na vida acadêmica, Bruno e Erika, pela disponibilidade em ajudar durante a coleta e/ou análise das amostras;

Aos colegas da UFS Ewerton, Lukas e Brunalisa, que mesmo não nos conhecendo pessoalmente, estiveram prontamente dispostos a ajudar durante diversas etapas deste trabalho exercendo grande importância à realização desta tese;

Ao Laboratório de Compostos Orgânicos Poluentes (UFS) onde foram realizadas as análises das amostras referentes a este trabalho;

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica;

A todos os professores do PPGG e dos demais programas de pós-graduação onde cursei disciplinas, pela contribuição em minha formação;

À equipe técnica dos Laboratórios do Instituto de Geociências (UFPA), que me auxiliou no processamento das amostras referentes a este trabalho;

À Cleida Freitas, pelo apoio sempre amável nos assuntos relacionados à secretaria do PPGG;

Ao CNPq pela bolsa de estudo;

E, por fim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. O meu muito obrigada!

*“Eu poderia viver recluso em uma casca de noz e
me considerar o rei do espaço infinito”*

William Shakespeare

RESUMO

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são contaminantes orgânicos ubíquos gerados por processos naturais (digenéticos ou biogênicos) e antropogênicos (pirogênicos ou petrogênicos). Eles são formados principalmente durante a decomposição da matéria orgânica induzida por altas temperaturas. Dezesesseis desses HPA são considerados prioritários em estudos ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) devido às suas propriedades tóxicas e carcinogênicas. A maioria dos poluentes, assim como os HPA, persiste nos sedimentos até sua degradação, portanto, os estudos de poluição sedimentar são considerados efetivos em pesquisas sobre contaminação. Os corpos aquáticos que constituem a bacia do Rio Amazonas são *habitats* de grande diversidade biológica, numerosas espécies de peixes e de moluscos são importantes fontes de alimento para a população ribeirinha e recursos para a indústria alimentar. A poluição desses sistemas aquáticos por HPA pode prejudicar a biota e conseqüentemente a população e a economia local. Mesmo assim, pouca informação está disponível sobre a poluição por HPA em sistemas aquáticos amazônicos. O objetivo deste estudo foi avaliar os níveis de contaminação por HPA dos sedimentos superficiais da Zona Costeira Amazônica (Belém-PA, Macapá-AP e Santana-AP) através da identificação e quantificação dos HPA, comparação dos níveis de HPA encontrados com áreas próximas e outras partes do mundo, identificação de fontes potenciais de HPA na área estudada, avaliação da qualidade dos sedimentos em relação a esses poluentes e discussão inicial sobre *baselines* para HPA em sedimentos de sistemas aquáticos amazônicos. Quatorze amostras de sedimentos superficiais foram coletadas ao longo da área urbanizada da Baía de Guajará e do Rio Guamá (Belém-PA); onze amostras ao longo dos canais sinuosos das ilhas do Combú e das Onças, localizadas ainda nos acima referidos corpos aquáticos; dez amostras dentro do rio Aurá que flui para o Rio Guamá; e dezesesseis amostras ao longo do Estuário do Rio Amazonas (Macapá e Santana-AP) abrangendo a margem urbanizada e a Ilha de Santana. A concentração total de HPA (Σ HPA) variou de 18,1 a 9905,7 ng g⁻¹ na Baía de Guajará e no Rio Guamá, 3824,2 a 15693,9 ng g⁻¹ no Rio Aurá e 22,2 a 158 ng g⁻¹ no Estuário do Rio Amazonas. De maneira geral, a área estudada pode ser classificada como moderada a altamente contaminada. No entanto, os níveis de HPA obtidos na zona insular estudada são relativamente baixos e podem ser considerados como *baselines* para esses poluentes em

sedimentos de sistemas aquáticos amazônicos. A discriminação das fontes de HPA e seu potencial de toxicidade é necessário para avaliar seus efeitos no meio ambiente. Os HPA são sempre emitidos como uma mistura, e as proporções de concentração molecular relativa são consideradas características de uma dada fonte de emissão. As razões diagnósticas selecionadas e as análises estatísticas mostraram que a combustão de biomassa e de combustíveis fósseis são a principal origem dos HPA. Embora a origem pirogênica seja a principal fonte, não podemos ignorar que existe uma mistura de HPA de diferentes fontes, as atividades portuárias e petroquímicas são fontes menores desses contaminantes para a área de estudo. Os dados indicaram a existência de fontes pontuais e um transporte relativamente restrito dos HPA. As diretrizes de qualidade de sedimento (SQGs) baseadas em limiares de toxicidade foram utilizadas para classificar a toxicidade das amostras de sedimentos e, conseqüentemente, os potenciais efeitos biológicos adversos. A avaliação do risco ecológico indicou que os HPA nos sedimentos devem: na margem urbanizada da Baía de Guajará e do Rio Guamá, assim como no Rio Aurá, ocasionalmente causar efeitos à biota, como danos agudos; nas ilhas do Combú e da Onças, não oferecer estresse biológico ou danos potenciais; e no Estuário do Rio Amazonas, não ocasionar nenhum efeito adverso sobre os organismos, mas a presença de dibenzo[a,h]antraceno e benzo[a]pireno, considerados poderosos agentes cancerígenos, neste sistema aquático merece atenção.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Sedimentos Superficiais. Distribuição. Fontes. Risco Ecológico. Zona Costeira Amazônica.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous organic contaminants generated by natural (diagenetic or biogenic) and anthropogenic (pyrogenic or petrogenic) processes. They are primarily formed during heat-induced decomposition of organic matter. There are sixteen PAH considered as priority in environmental studies by the Environmental Protection Agency of the United States (USEPA) due to their toxic and carcinogenic properties. Most pollutants, as PAH, persist in sediments until their degradation, therefore sedimentary pollution studies can be effective approaches to contamination research. The aquatic bodies that constitute the basin of the Amazon River are habitats of great biological diversity, numerous species of fish and mollusks are an important food source for the riverine population and resources for the alimentary industry. PAH pollution of these aquatic systems can damage the biota and consequently the local people and economy. Even so very little information is available on extend of PAH pollution in amazonic aquatic systems. The aim of this study was to evaluate PAH contamination levels of the superficial sediments of the Amazon Coastal Zone (Belém-PA, Macapá-AP and Santana-AP) through PAH identification and quantification, comparison of PAH levels found in nearby areas and around the world, identification of potential PAH sources to the studied area, evaluation of sediment quality in respect to these pollutants and an initial discussion about baselines for PAH in sediments from amazonian aquatic systems. Fourteen surficial sediment samples were collected along Guajará Bay and Guamá River (Belém-PA) urbanized area; eleven samples along the sinuous channels from the Combú and Onças islands, located yet in the mentioned above aquatic bodies; ten samples inside Aurá River that flows into the Guamá River; and sixteen samples along Amazon River Estuary (Macapá and Santana-AM) covering the urbanized margin and Santana island. Total PAH concentration (Σ PAH) ranged from 18.1 to 9905.7 ng g⁻¹ dw at Guajará Bay and Guamá River, 3824.2 to 15693.9 ng g⁻¹ dw at Aurá River and 22.2 to 158 ng g⁻¹ dw at Amazon River Estuary. In general, the studied area can be classified as moderate to highly contaminated. However, obtained PAH levels at the studied islands zone are relatively low and may be considered as baselines for these pollutants in sediments from amazonic aquatic systems. The discrimination of PAH sources and their toxicity potential is necessary to evaluate their effects in the environment. PAH are always emitted as a mixture, and the relative molecular

concentration ratios are considered to be characteristic of a given emission source. The selected PAH ratios and statistical analysis for showed that biomass and fossil fuel combustion are the dominant PAH origin. Although the pyrogenic origin is the main source, we can not ignore that there is a mixture of PAH from different sources, the port and petrochemical activities are minor sources of these contaminants for the studied area. Data indicated the existence of punctual sources and a relatively restricted PAH transport. Sediment quality guidelines (SQGs) based on toxicity thresholds were be used to rank the toxicity of sediment samples and, consequently, the potential adverse biological effects. The ecological risk assessment indicated that PAH in the sediments should: at Guajará Bay and Guamá River urbanized margin, as well as at Aurá River, occasionally cause biological effects, as acute damage; at Combú and Onças islands, do not offer biological stress or damage potential; and at Amazon River Estuary, do not cause any adverse effect on organisms, but the presence of dibenzo[a,h]anthracene and benzo[a]pyrene, considered powerful carcinogenic agents, in this aquatic system deserves more concerns.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Surface Sediments. Distribution. Sources. Ecological Risk. Amazon Coastal Zone.



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



PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES** orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA), composta pelos professores doutores Morgana Frena (UFSC), Lílian Lund Amado (UFPA), Sílvia Keiko Kawakami (UFPA), e Marcelo de Oliveira Lima (IEC), após apresentação da sua tese intitulada “**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de cinco artigos, sendo dois já publicados em revistas nacionais e três submetidos a periódicos de impacto internacional. Dessa forma, todos os artigos atendem às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado com distinção.

Belém, 13 de abril de 2018.

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

Prof.ª Dr.ª Morgana Frena (UFSC)

Prof.ª Dr.ª Lílian Lund Amado (UFPA)

Prof.ª Dr.ª Sílvia Keiko Kawakami (UFPA)

Prof. Dr. Marcelo de Oliveira Lima (IEC)