



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
NÚCLEO DE ECOLOGIA AQUÁTICA E PESCA DA AMAZÔNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA AQUÁTICA E PESCA

RUY RODRIGUES SANTIAGO NETO

NATURAL X ANTRÓPICO:
ESTUDO DE BASELINE DE METAIS EM UMA REGIÃO AMAZÔNICA

BELÉM/PA

2023

RUY RODRIGUES SANTIAGO NETO

NATURAL X ANTRÓPICO: ESTUDO DE BASELINE DE METAIS EM UMA
REGIÃO AMAZÔNICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia Aquática e Pesca da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ecologia Aquática e Pesca.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lílian Lund Amado

BELÉM/PA

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBDSistema
de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- S235n Santiago Neto, Ruy Rodrigues.
NATURAL X ANTRÓPICO: ESTUDO DE BASELINE
DE METAIS EM UMA REGIÃO AMAZÔNICA / Ruy
Rodrigues
Santiago Neto. —
2023.vii, 38 f. : il.
color.
- Orientador(a): Prof^a. Dra. Lilian Lund Amado
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação
em Ecologia Aquática e Pesca, Belém, 2023.
1. Mineração. 2. Água. 3. Sedimento. 4. Sazonalidade.
5. Rio Pará. I. Título.

CDD 577.7275309811

RUY RODRIGUES SANTIAGO NETO

NATURAL X ANTRÓPICO: ESTUDO DE BASELINE DE METAIS EM UMA
REGIÃO AMAZÔNICA

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Lillian Lund Amado
Instituto de Ciências Biológicas
Universidade Federal do Pará - UFPA
SIAPE: 1649237

Prof^a Dr^a. Lillian Lund Amado (Orientadora)
Instituto de Ciências Biológicas – UFPA



Prof. Dr. Marcelo Rollnic
IG/UFPA
SIAPE: 1729914

Prof. Dr. Marcelo Rollnic (Titular)
Programa de Pós-graduação em Oceanografia – UFPA



Prof^a Dr^a. Rossineide Martins da Rocha (Titular)
Instituto de Ciências Biológicas – UFPA



Prof^a. Dr^a. Caroline Da Silva Montes (Titular)
Instituto de Ciências Biológicas – UFPA

Prof. Dr. João Bráullio de Luna Sales (Suplente)
Programa de Pós-Graduação em Ecologia Áquatica e Pesca - UFPA

Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho (Suplente)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

À Deus por sempre mostrar-me o melhor caminho a seguir, por ser tão maravilhoso, por todo o auxílio durante os dois anos de mestrado e por nunca desistir de mim.

À minha família (esposa, mãe, pai, irmão) que sempre me apoiaram e me permitiram chegar até aqui, sempre demonstrando apoio e carinho.

À minha orientadora. Professora Lilian que mesmo nos meus momentos mais difíceis nunca desistiu de mim, mesmo quando eu havia desistido, ela sempre esteve alí ao meu lado pra auxiliar e me puxar pra cima e dizer: Vamos que a gente consegue! Você consegue!

Aos meus colegas e amigos do grupo de pesquisa Biopaq! Que também me suportaram de varias maneiras distintas e também foram fundamentais para que chegassemos até aqui,

À Universidade Federal do Pará, ao NEAP, ao PPGEAP e aos docentes por mais uma vez me conceder a oportunidade de buscar e conquistar uma carreira acadêmica em umas das melhores instituições públicas do país.

Ao Laboratório de Análises Químicas, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria e ao Professor Leandro de Carvalho, coordenador do laboratório, pela parceria e realização das Análises Químicas deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Hydro Alunorte por disponibilizar os recursos que possibilitaram a produção e desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço às outras pessoas que de uma forma ou de outra tenham contribuído para a realização desse trabalho!

LISTA DE ABREVIATURAS

ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
Al	Alumínio
ALBRÁS	Alumínio Brasileiro S/A
Alcan	Aluminium Limited of Canada
As	Arsênio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Hf	Háfnio
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
K	Potássio
Mg	Magnésio
Na	Sódio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
Si	Silício
SIMINERAL	Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará
Sr	Estrôncio
Th	Tório
Ti	Titânio
U	Urânio
V	Vanádio
Zn	Zinco

RESUMO GERAL

Barcarena é um grande polo de beneficiamento mineral na Amazônia. As atividades mineradoras na região, o beneficiamento e refino, podem mobilizar metais nos ambientes adjacentes, principalmente para os corpos d'água. Uma vez liberados no ambiente, esses metais sofrem processos químicos que podem causar acumulação tanto em componentes bióticos como abióticos. Fatores naturais como sazonalidade, hidrodinâmica e geologia também afetam a mobilidade e as concentrações de metais no ambiente. Nesse sentido, é necessário investigar, na região de Barcarena, se as concentrações de metais estão mais relacionadas com fatores naturais, antrópicos ou ambos, com influência heterogênea no espaço. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é quantificar as concentrações de metais em água e sedimento de uma região no estuário do Rio Pará próximo a Barcarena para compreender como é a dinâmica dos metais na região em um contexto espaço-temporal. Para tanto, água e sedimento foram coletados em nove pontos ao longo das margens do Estuário do Rio Pará, em diferentes períodos sazonais (transição estiagem-chuvoso, chuvoso, transição chuvoso-estiagem e estiagem). Em cada ponto foram coletadas 3 réplicas durante a enchente e vazante para as análises dos metais/metaloide (Al, Ba, Mn, Cr, Ni, Pb, As, Cd, Fe e Hg) em água (fração total e dissolvida) e em sedimentos superficiais. Os metais foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Chama, Forno de Grafite, Vapor Frio de Mercúrio e Geração de Hidretos. As concentrações dos elementos foram calculadas em $\mu\text{g/L}$ (ppb) para água e mg/kg (ppm) para sedimento. Os resultados encontrados demonstram similaridades entre as concentrações de metais ao longo de pontos com níveis de antropização distintas tanto nas águas (total e frações) quanto no sedimento. Além disso, foi possível verificar um comportamento significativamente diferente entre todos os períodos, tanto para água quanto para sedimento. O contexto antrópico da região do estudo mostrou relevância no incremento das concentrações de metais, todavia esse incremento mostrou ser um misto entre os fatores antrópicos e ambientais, onde a sazonalidade amazônica e a geologia local demonstraram forte contribuição para as alterações das concentrações de metais no diferentes períodos, sendo os metais mais abundantes parte dos constituintes da estrutura geológica da região. Os resultados deste estudo trazem importantes subsídios teóricos para a geração de valores limites compatíveis com a realidade local. Como consequência, tais resultados também podem contribuir com a legislação local, auxiliando no gerenciamento ambiental da região.

Palavras chave: mineração, água, sedimento, sazonalidade, Rio Pará.

ABSTRACT

Barcarena is a large mineral processing center in the Amazon. Mining activities in the region, processing and refining, can mobilize metals in adjacent environments, mainly to water bodies. Once released into the environment, these metals undergo chemical processes that can cause accumulation in both biotic and abiotic components. Natural factors such as seasonality, hydrodynamics and geology also affect the mobility and concentrations of metals in the environment. So, investigation is necessary, in the region of Barcarena, to understand if the concentrations of metals are more related to natural, anthropogenic or both factors, with heterogeneous influence in space. Thus, the objective of this work is to quantify the concentrations of metals in water and sediment in a region of the Pará River estuary, near Barcarena, in order to understand the dynamics of metals in a space-time context. For this purpose, water and sediment were collected at nine points along the banks of the Pará River Estuary, in different seasonal periods (dry-rainy transition, rainy, rainy-dry transition and dry season). At each point, 3 replicates were collected during the flood and ebb for analysis of metals/metalloids (Al, Ba, Mn, Cr, Ni, Pb, As, Cd, Fe and Hg) in water (total and dissolved fraction) and in surface sediments. The metals were analyzed by Atomic Absorption Spectrometry with Flame Atomization, Graphite Furnace, Cold Mercury Vapor and Hydride Generation. Element concentrations were calculated in $\mu\text{g/L}$ (ppb) for water and mg/kg (ppm) for sediment. The results found demonstrate similarities between the concentrations of metals along points with different levels of anthropization both in water (total and fractions) and in sediment. In addition, it was possible to verify a significantly different behavior between all periods, both for water and for sediment. The anthropic context of the study region showed relevance for the increase in metal concentration in the environment, however this increase proved to be a mixture of anthropic and environmental factors, where the Amazonian seasonality and local geology demonstrated a strong contribution to changes in metal concentrations metals in different periods, with the most abundant metals found being constituents of the geological structure of the region. The results of this study bring important theoretical subsidies for the generation of threshold values compatible with the local reality. As a consequence, such results can also contribute to local legislation, helping in the environmental management of the region. *Keywords: mining, water, sediment, hydrodynamics, Pará River.*

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	2
1.1.	Contexto urbano de Barcarena	2
1.2.	Mineração na Amazônia.....	3
1.3.	Metais no ambiente aquático	4
1.4.	Aspectos naturais da região	5
2.	JUSTIFICATIVA	6
3.	HIPÓTESE	6
4.	OBJETIVOS	7
4.1.	Objetivo Geral	7
5.	MATERIAL E MÉTODOS.....	7
5.1.	Área de estudo e amostragem.....	7
5.2.	Categorização dos níveis de antropização	9
5.3.	Análises químicas	9
5.4.	Análise estatística	10
6.	RESULTADOS	10
6.1.	Metais no sedimento.....	10
6.1.1.	Comparativo Sazonal.....	11
6.2.	Metais na água	14
6.2.1.	Comparativo Sazonal.....	18
6.3.	Comparativo entre metais na água e sedimento	20
6.4.	Concentração dos metais e a legislação atual.....	21
7.	DISCUSSÃO	22
8.	CONCLUSÃO.....	25
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto urbano de Barcarena

O presente estudo foi realizado na região estuarina do Rio Pará próximo a cidade de Barcarena. Classificada como uma grande cidade de acordo com o IBGE, possui uma população de aproximadamente 127 mil habitantes, possuindo 37,25 km² de área urbanizada onde apenas 27% do território apresenta esgotamento sanitário adequado. O município de Barcarena está inserido em um contexto industrial que o caracteriza como uma das regiões com maiores receitas do estado do Pará, todavia a cidade não apresenta infraestrutura de saneamento adequada que corresponda a este crescimento urbano e industrial (RIBEIRO, 2007). A falta de estações de tratamento ou rede coletora de esgotamento sanitário (IBGE, 2021), leva a liberação de efluentes diretamente nos componentes hídricos próximos ao município, sendo possível verificar tubulações que liberam efluentes domésticos in natura ao longo do rio (Murucupi) que corta boa parte do município (DA SILVA, 2012).

Existem problemas como a construção de sanitários próximos ou sobre igarapés e liberação de efluentes diretamente em rios, valas e valetas a céu aberto (PRADO et al., 2007). Outro agravante é que Barcarena com exceção da Vila dos Cabanos, não apresenta uma coleta de lixo que atenda a todas as localidades do município. Portanto grande parte do lixo de Barcarena é encontrado jogado nas ruas ou despejado diretamente em rios e riachos (MARINHO et al., 2016; PRADO et al., 2007). Todos estes problemas colocam Barcarena em última colocada no ranking de saneamento urbano da ABES.

Adicionado a isso, problemas derivados da construção de aterros sanitários próximos ou diretamente sobre igarapés, liberação de efluentes em rios, valas e valetas a céu aberto, também são encontrados na cidade (PRADO et al., 2007). Sabe-se que metais como Chumbo, Zinco, Bário, Cobre e Cromo podem ser encontrados no chorume gerados por resíduos sólidos em aterros sanitários, nesse sentido, é necessário pontuar que aterros sanitários e esgotos domésticos são capazes de afetar consideravelmente a composição de águas, aumentando a quantidade de metais como Níquel, Chumbo, Zinco, entre outros, como observado por (CELERE et al., 2007; KEMERICH et al., 2014; NASCIMENTO DOS SANTOS et al., 2006).

1.2. Mineração na Amazônia

A utilização de recursos minerais está intrinsecamente ligada ao processo de evolução da sociedade humana. Tais recursos são responsáveis por facilitar a vida moderna, portanto estão ligados ao desenvolvimento das nações ao redor do globo (FARAHANI; BAYAZIDI, 2018). A exploração dos solos brasileiros para extração de minérios ocorre desde o Brasil Colonial, com a exploração do ouro e da prata (FIGUEIRÔA, 1994). O Brasil possui grande destaque no cenário mundial em relação a reservas e produção mineral, em 2021 chegou a arrecadar mais de 330 bilhões de reais pela indústria mineradora (IBRAM, 2021).

Com o aumento da importância da mineração para o desenvolvimento da sociedade brasileira, o governo subsidiou a instalação de grandes empresas na região amazônica, como no estado do Pará, com o intuito de fomentar a indústria mineradora no Brasil, e também o desenvolvimento econômico e modernização de áreas consideradas rurais no Estado (MONTEIRO, 2005)). Em 2018, 88% das exportações no Estado do Pará correspondiam a indústria de mineração, sendo o minério de ferro, seguido do cobre e manganês e posteriormente a bauxita, os principais minérios explorados no Estado (SIMINERAL). No ano de 2021, o estado apresentou um faturamento de 146,6 bilhões de reais em recursos minerais (IBRAM, 2021).

Dentre os inúmeros empreendimentos mineradores na região amazônica e no estado do Pará, destaca-se o de extração e beneficiamento da bauxita. As primeiras jazidas de bauxita foram descobertas na década de 1960 as margens do rio Trombetas, na cidade de Oriximiná, pela Alcan. Em 1970, esse recurso seria explorado pela empresa Mineração Rio do Norte, tendo a companhia Vale do Rio Doce e a Alcan como acionistas (MONTEIRO, 2005)

Os principais depósitos de bauxita na bacia amazônica são derivados de rochas siliciclásticas e aluminossilicatos das formações Itapecuru / Ipixuna (depósitos Paragominas) e Alter do Chão (depósitos Juruti, Trombetas e Almeirim) (COSTA et al., 2014)). No depósito de bauxita de Paragominas, um grande polo minerador, a mina de bauxita está em atividade desde 2007 e localiza-se a aproximadamente 70 km do município de Paragominas. Na área de mineração, a bauxita é extraída e passa por etapa de beneficiamento, que consiste em britagem, moagem e classificação. O minério beneficiado é misturado com água, formando uma polpa que é bombeada através de um mineroduto de 244 quilômetros até a cidade de Barcarena (PA), onde a Alumina é extraída

da polpa por uma série de processos químicos para a produção do Alumínio (HYDRO, 2022).

O município de Barcarena é o principal polo industrial de beneficiamento mineral da região (QUEIROZ LEMOS; DA SILVA PIMENTEL, 2020). A bauxita extraída em jazidas de outros municípios do estado, incluindo Paragominas, chega a Barcarena por meio de minerodutos e pelo complexo portuário de Vila do Conde. Em Barcarena, as empresas ALBRÁS e ALUNORTE atuam no beneficiamento de bauxita, em alumina e, depois em Alumínio (DA SILVA, 2012). Um dos métodos utilizados no refinamento da bauxita para obtenção de alumina é o método Bayer. Este consiste na precipitação de cristais de hidróxido de Alumínio, a partir de soluções cáusticas de Aluminato de Sódio (RUYS, 2019). Além da extração da alumina, esse processo também forma um rejeito conhecido como lama vermelha. A lama vermelha é caracterizada por apresentar concentrações relevantes de minerais como Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Hf, K, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Nd, Th, U, V e Zn, sendo predominantemente formada por Fe, Al, Si, Na, Ca e Ti (SAMOUHOS et al., 2013)

No Brasil e no mundo um dos maiores problemas intrínsecos aos processos da indústria mineradora é a geração de rejeitos. Existem bilhões de toneladas de rejeitos que oferecem riscos cada vez maiores, devido a insegurança da atividade, a falta ou ineficiência do monitoramento e o elevado custo de manutenção (AIRES et al., 2018; GUERRA et al., 2017). Estudos recentes apontam alterações persistentes em solos e ambientes aquáticos próximos a regiões de beneficiamento de bauxita, como o acúmulo de metais em compartimentos ambientais como Al, As, V, etc, e poluentes orgânicos, como os HPAs (KUSIN et al., 2017; OLSZEWSKA et al., 2017; ORAL et al., 2019).

1.3. Metais no ambiente aquático

É documentado que a rápida urbanização, atividades agropecuárias, e atividades industriais são capazes de mobilizar e liberar diversos contaminantes no ambiente aquático adjacente, entre esses contaminantes destacam-se os metais e metalóides (RAHMAN et al., 2022; REZA; SINGH, 2010). Uma vez liberados nos rios, esses metais podem sofrer uma série de processos químicos que são capazes de causar acumulação tanto em compartimentos bióticos quanto abióticos o que pode levar a efeitos prejudiciais aos organismos locais (AKPOR, 2014; REZA; SINGH, 2010).

Os rios da Amazônia podem ser classificados como rios de águas brancas ou pretas, em especial os rios de águas brancas, são caracterizados por apresentarem elevada

turbidez, são ricos em nutrientes, íons dissolvidos e sedimentos, e apesar das águas amazônicas serem naturalmente mais ácidas, rios de águas brancas apresentam pH mais básico se comparados aos rios de águas pretas (ANA 2012).

Portanto, de acordo com as características físico-químicas do ambiente (como pH, temperatura, oxigênio dissolvido etc.), os metais mobilizados podem ser convertidos em espécies químicas que possuam capacidade de acúmulo em água, sedimentos e/ou organismos (LUOMA, 1989; SHIL; SINGH, 2019) Uma vez que os metais passem pelo processo de especiação e tornem-se biodisponíveis, a biota estará exposta à ocorrência de bioacumulação, alterações nas defesas antioxidantes, alterações histopatológicas, entre outros (MOUSSA; MOHAMED; ABDEL-KHALEK, 2022; SILVA et al., 2019).

1.4. Aspectos naturais da região

Com relação a aspectos naturais, a região amazônica está inserida dentro de um contexto geológico que se desenvolveu durante os períodos Terciário inferior e Quaternário (COSTA, 1991), o Arcabouço da Formação Geológica Barreiras. O mesmo se estende desde Sudeste (Rio de Janeiro) até o Norte do Brasil (Pará e Amapá) (SUGUIO; NOGUEIRA, 1999), e apresenta uma composição laterítica ferruginosa, bauxítica, ou ferro-aluminoso (COSTA et al., 2014; DOS SANTOS; DA COSTA, 2021) caracterizando um solo rico em metais como alumínio, óxidos de ferro e manganês (NUNES et al., 2011).

A sazonalidade também é um fator muito importante para a mobilidade e concentração de metais na água e no sedimento (VINOTHKANNAN; CHARLES; RAJARAM, 2022). A sazonalidade amazônica é marcada pelo incremento das chuvas durante o período chuvoso e o conseqüente aumento do hidrodinamismo dos rios na região, influencia diretamente sobre a concentração dos metais na água e sedimento (RIBEIRO et al., 2017). Portanto a interação entre o clima e as características geológicas regionais influencia a quantidade de aporte de água doce e a composição sedimentar nos estuários, que por sua vez podem ter efeitos importantes no funcionamento dos solos e corpos hídricos desses ecossistemas afetando a mobilidade e concentração dos metais (FERREIRA et al., 2022).

Além da sazonalidade e da geologia local, a porção do estuário do rio Pará onde o estudo foi realizado apresenta forte hidrodinâmica e regime de marés. A descarga líquida que atinge a região do estuário do rio Pará é alta, tendo maior aporte advindo dos rios Tocantins e Pará. Na região estuarina a descarga pode chegar ao máximo (24,000

m³/s) no mês de abril e ao mínimo (2,300 m³/s) no mês de setembro, sendo caracterizado pela alta dinâmica ambiental que afeta o estuário de acordo com a sazonalidade (ROSÁRIO et al., 2016).

2. JUSTIFICATIVA

Barcarena é um grande polo de beneficiamento mineral na Amazônia. As atividades mineradoras na região, o beneficiamento e refino, podem mobilizar metais para os ambientes adjacentes, principalmente para os corpos d'água. Uma vez liberados no ambiente, esses metais sofrem processos químicos que podem causar acumulação tanto em componentes bióticos como abióticos. Marcada pela precariedade do saneamento e pela presença de empreendimentos mineradores e portuários, dessa forma, a área de estudo está inserida em um contexto potencialmente perigoso para a biota local.

Além disso, Barcarena está inserida num contexto ambiental extremamente específico e muitas vezes pouco explorado: as grandes dinâmicas naturais da Amazônia. Os fatores ambientais locais como sazonalidade, hidrodinâmica e geologia também afetam a mobilidade e as concentrações de metais no ambiente. Nesse sentido, é necessário investigar se na região de Barcarena as concentrações de metais são afetadas por fatores naturais, antrópicos ou ambos.

O presente trabalho compreende um estudo das concentrações de metais e das variáveis físico-químicas em diferentes períodos sazonais e dinâmicas de marés, em água e sedimento de uma região no estuário do Rio Pará. Dessa forma, é de extrema importância estudar os níveis de metais na região, tendo em vista as características naturais que podem afetar essa disponibilidade com o intuito de entender o que se trata de aportes naturais e antropogênicos.

3. HIPÓTESE

Postulou-se a hipótese de que as concentrações de metais na região apresentam maior influência das variáveis ambientais naturais, como composição geológica, sazonalidade e hidrodinâmica, do que influência antrópica.

A hipótese é baseada nas premissas de que:

- O aporte de metais no ambiente estuarino do Rio Pará advém majoritariamente da mobilização dos estoques naturais, devido a geologia local (Formação Barreiras) rica em metais como Alumínio, Ferro e Manganês, entre outros (BEHLING; DA COSTA, 2004; NUNES et al., 2011; SUGUIO; NOGUEIRA, 1999).

- A forte dinâmica das águas da região que possibilita alterações sazonais do estuário implicando na maior ou menor presença de metais na região (CARNEIRO; PRESTES; ROLLNIC, 2020; MENEZES et al., 2013; RIBEIRO et al., 2017; ROSÁRIO et al., 2016).

- O período chuvoso é o que apresenta maiores teores de metais em água e sedimento, onde as chuvas promovem um incremento da hidrodinâmica dos corpos d'água o que contribui com a mobilização de metais para os corpos hídricos, devido aos processos de lixiviação e erosão dos solos da região (RIBEIRO et al., 2017; SILVA et al., 2018).

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Quantificar as concentrações de metais/metaloide em água e em sedimentos superficiais no estuário do Rio Pará, em pontos próximos a Barcarena (região de grande influência antrópica) e em pontos com menor influência antrópica, para compreender como é a dinâmica dos metais na região em um contexto espaço-temporal. Objetivos específicos

i. Quantificar as concentrações de metais/metaloide (Al, Ba, Mn, Cr, Ni, Pb, As, Cd, Fe e Hg) em água superficial (fração total e dissolvida) e sedimento superficial (fração total).

ii. Analisar a variação espacial (pontos mais próximos e mais distantes de áreas de influência antrópica) das concentrações dos metais/metaloide na água e sedimento superficial.

iii. Analisar a variação sazonal (entre períodos sazonais chuvoso, estiagem e transições) das concentrações dos metais/metaloide na água e sedimento superficial.

iv. Verificar se há influência do ciclo de maré (enchente x vazante) nas concentrações dos metais/metaloide na água e sedimento superficial.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Área de estudo e amostragem

O estudo foi realizado no estuário do rio Pará formado pelo rio Tocantins e afluentes de pequenas contribuições, como os rios Guamá e Capim (ROSÁRIO, 2016). A região consiste em um estuário que tem início na Baía das Bocas (Breves) na costa sul-

sudeste da Ilha-do-Marajó e prossegue pelo rio Pará, recebendo toda a massa d'água do rio Tocantins, incluindo a Baía do Guajará, em frente a Belém, e o deságue dos rios Guamá, Moju, Acará e Capim (AB'SABER, 2006).

As coletas de água e sedimento foram realizadas sempre na maré de sizígia, em nove pontos selecionados de acordo com a distância e níveis de antropização (Fig. 1). Foram realizadas 4 campanhas, uma em cada período sazonal (período de transição estiagem-chuvoso, TI; chuvoso; transição chuvoso-estiagem, T2; e estiagem) no ano de 2022. Foram coletados em cada ponto 3 réplicas de água e de sedimento superficiais durante a enchente e vazante da maré (sendo utilizado a tábua de maré e respeitado um intervalo de tempo equivalente a partir dos horários previstos de preamar e baixamar) ou seja, 6 amostragens por ponto/período resultando em 54 amostras por período e 216 no total para cada compartimento ambiental.

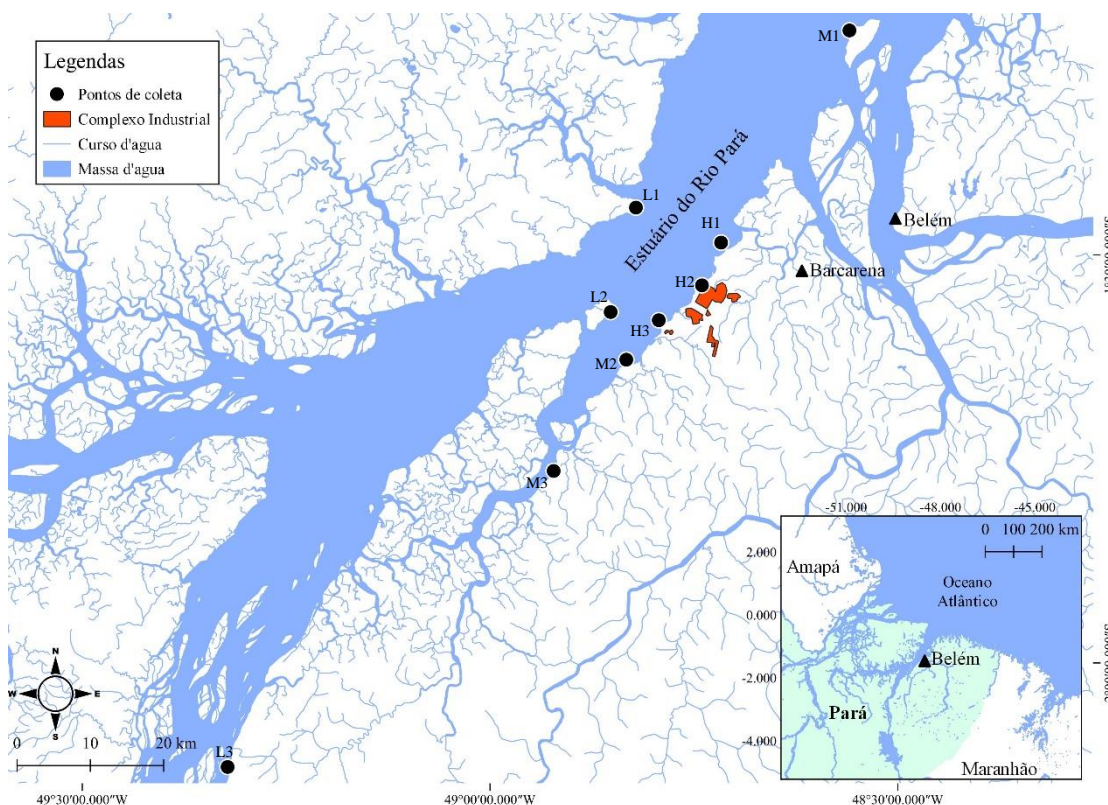


Figura 1: Área de estudo no estuário do Rio Pará (Barcarena-PA), com localização dos pontos de coleta. Polígono vermelho: Área industrial de Barcarena. A numeração indica se o ponto está mais próximo ou distante da foz do estuário. Pontos de maior influência antrópica: Caripi (H1), Hydro Canal (H2), Baía do Rio Pará (H3); pontos de média influência antrópica: Cotijuba (M1), Beja (M2) e Abaetetuba (M3); Pontos de baixa influência antrópica: Ponta de Pedras (L1), Ilha do Capim (L2) e Rio Tocantins (L3).

O material coletado foi utilizado para a análise de metais total, dissolvido e particulado na água e metais no sedimento. As amostras de água foram coletadas em frascos plásticos de 250ml previamente descontaminados e acidificados em ácido nítrico

(5%). Em campo, logo após a coleta, a água foi acidificada com a adição de 200 microlitros de ácido clorídrico puro e mantida resfriada até o momento das análises laboratoriais, as amostras de sedimentos foram coletadas com o auxílio de uma draga de *van veen* e armazenadas em sacos plásticos até o momento das análises laboratoriais.

5.2. Categorização dos níveis de antropização

Os níveis de antropização nos diferentes pontos foram definidos com base na observação ao longo das campanhas de coleta. Os critérios utilizados foram o fluxo de embarcações de pequeno, médio e grande porte, presença de empreendimentos portuários e industriais, centros urbanos e comunidades ribeirinhas.

Os pontos H1, H2 e H3 apresentam características como alto grau de urbanização, presença de grandes empreendimentos portuários e proximidade com regiões industriais.

Os pontos M1, M2 e M3 apresentam baixo grau de urbanização, população local normalmente caracterizada como ribeirinha, sendo pontos mais distantes de empreendimentos portuários e industriais.

Os pontos L1, L2 e L3 mostram pouca ou nenhuma urbanização e ausência de empreendimentos portuários e industriais, sendo os pontos mais afastados do complexo industrial de Barcarena.

5.3. Análises químicas

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Santa Maria. Os metais quantificados foram Al, Ba, Mn, Cr, Ni, Pb, As, Cd, Fe e Hg em amostras de água superficial (fração total, dissolvida e particulada) e em sedimentos superficiais. A quantificação dos elementos foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Chama, Forno de Grafite, Vapor Frio de Mercúrio e Geração de Hidretos.

As amostras de água acidificadas foram filtradas em membrana de 0,45 µm para análises de fração solúvel e não sofreram pré-tratamento para análises de fração total e particulada.

Para a análise de sedimentos, as amostras foram previamente submetidas a um processo de evaporação utilizando estufa e posteriormente a digestão total em Forno de Microondas. Inicialmente, estas foram processadas por digestão ácida por meio da mistura oxidante HNO₃ + H₂O₂ segundo o método de referência EPA3050B descrito pela EPA (Método 3050B: Digestão Ácida de Sedimentos, Lodos e Solos, Revisão 2).

Em seguida, as amostras foram diluídas em água ultrapura (Milli-Q) e analisadas de acordo com as metodologias validadas para cada elemento. As análises são comparadas com resultados de amostras certificadas internacionalmente pelo NIST (National Institute of Standards and Technology – USA) para a expressão da Exatidão final dos resultados em todas as amostras analisadas. As concentrações dos elementos foram calculadas em $\mu\text{g/L}$ (ppb) para água e mg/kg (ppm) para sedimento.

5.4. Análise estatística

Antes de realizar a análise, os dados foram submetidos a um pré-processamento. Isso incluiu a verificação de erros e valores ausentes, a normalização dos dados, e a transformação de variáveis, a fim de cumprir as suposições necessárias para a análise estatística. Para determinar se existem diferenças significativas entre os grupos de amostras, utilizamos o teste estatístico PERMANOVA. Além disso, os dados foram analisados por meio de testes multivariados PCA-biplot e heatmap utilizando o software RStudio. O heatmap considerou a correlação de Pearson. Os dados de PCA-biplot consideraram as componentes 1 e 2 pois explicam mais de 50% de variância dos dados.

6. RESULTADOS

6.1. Metais no sedimento

De maneira geral, os metais mais abundantes nos sedimentos foram Al, Fe, Mn e Ba. Todos os metais avaliados foram identificados em ao menos 1 dos períodos sazonais (Figura 2). Não foram encontradas diferenças significativas entre pontos nem entre marés, todavia é possível verificar pontos onde as concentrações de determinado metal são visualmente diferentes (maior ou menor) entre marés enchente e vazante. Os dados de sedimento descritos a seguir podem ser visualizados nas Figuras 2 e 3.

Durante o período de transição 1 (estiagem – chuvoso) é possível observar padrões interessantes. O ponto H3 apresentou maiores concentrações de Ba durante a vazante, os metais Cr e Mn se apresentam mais concentrados durante a enchente. Outros dois pontos sofreram influência da maré sobre as concentrações de metais no sedimento, M1 e L3. O primeiro apresentou concentrações mais altas de Cd na enchente e de As na vazante, o segundo mostrou concentrações muito superiores de Ba durante a enchente.

Além disso, pontos com diferentes níveis de antropização mostraram concentrações de metais no sedimento muito parecidas nas duas situações de maré como é o caso de M1, H2 e L3 onde ocorre uma fraca interação entre os sedimentos e os metais

eem contrapartida L1 e H1 também se mostraram parecidos, tendo metais como Ni, Cd, Mn, Cr e Pb interações que variam de média a forte para os sedimentos desses pontos.

Durante a estação chuvosa podemos observar a influência das marés nos pontos H3, L2 e L3 onde metais como Ni e Mn se mostraram mais concentrados durante a enchente. No ponto H1 é possível observar que o Ni foi maior durante a vazante. Contudo, em relação aos, há padrões que se repetem como M1/H2 apresentando interações metal-sedimento muito parecidas entre si.

Com relação a T2 ocorreu o aumento da influência dos metais analisados sobre o ponto M3 com exceção do Hg e As, este último mostrou forte interação nos pontos H2 e M2. Além disso, a influência das marés torna-se menos evidente a partir do transicional 2, onde apenas o ponto L1 e M2 apresentam uma variação entre marés média a forte. Outro achado importante é o padrão de pontos com diferentes níveis de antropização demonstrando comportamento e concentração de metais parecidos, o que pode ser observado comparando-se os pontos L2/H1, L3/H3/M3 e H2/M2.

No período de estiagem essa diminuição da influência da maré sobre a concentração dos metais é ainda mais perceptível. Sendo possível encontrar inúmeros clusters pareados indicando a proximidade dos valores entre as marés enchente e vazante nos diferentes pontos, a exemplo de H2, M3, M2, L3. Também observa-se pontos não agrupados em pares, porém dentro do mesmo cluster como é o caso dos pontos M1 e H1. Com relação aos pontos é perceptível um incremento do Ba e Cr nos pontos L3, M1 e M2, o Al, Pb e Fe sofreram um aumento nos pontos M3 e H2. Além disso, o padrão encontrado ao longo de todos os períodos se repete na estiagem, com agrupamentos como L1/H1, L2/H2, M1/L3.

6.1.1. Comparativo Sazonal

A análise dos metais no sedimento revelou padrões muito diferentes entre os períodos sazonais avaliados (Figura 2 e Figura 3). A análise entre períodos mostrou que todos os períodos (T1, chuvoso, T2 e estiagem) diferem significativamente entre si. O período que demonstrou menores concentrações de todos os metais nos sedimentos foi o chuvoso. Em contrapartida o período de estiagem foi o que teve maiores concentrações. Ao analisar a contribuição dos elementos ao longo dos períodos perceber-se que o Al, Mn e Ni se mantiveram entre os maiores contribuintes, elementos como Ba, As e Fe também demonstraram grandes contribuições a depender do período sazonal. Além disso, metais como Pb e Cr mostram-se maiores nos sedimentos nos períodos com menor pluviosidade

T1, T2 e Estiagem. O Hg só se mostrou relevante nos períodos transicionais e o Cd apenas no T1.

Com relação aos diferentes níveis de antropização percebe-se que os metais são influenciados de maneiras distintas em cada período sazonal. A exemplo disso, os pontos com maiores níveis de antropização acabam sendo mais parecidos com pontos de menor influência antrópica do que entre si mesmos. Podemos observar esse fato em todos os períodos com variações entre os pontos. No caso de H2 é possível observar que durante o T1 e T2 ele sofreu pouca influência da maioria dos metais, sendo o As e o Ba seus maiores contribuintes, junto a ele estão L3 e M1 que são pontos de menor nível de antropização. Da mesma maneira também é observado pontos como H1, L1 e M3, sendo altamente influenciados pelos metais, também durante T1 e T2.

Ao analisar os períodos chuvoso e de estiagem é notável que a distribuição dos metais ao longo dos pontos muda drasticamente, com algumas exceções. Pontos que durante o período chuvoso mostraram forte influência dos metais como H1 e M2 passam, durante o período de estiagem, a apresentar influência mais fraca dos mesmos metais. Em contra partida, os pontos H2 e L3 mostraram comportamento inverso aos citados acima apresentando maiores quantidades de metal durante o período de estiagem. Vale ressaltar que o ponto M3 sempre demonstrou ser altamente afetado pelos metais ao longo de todas as estações.

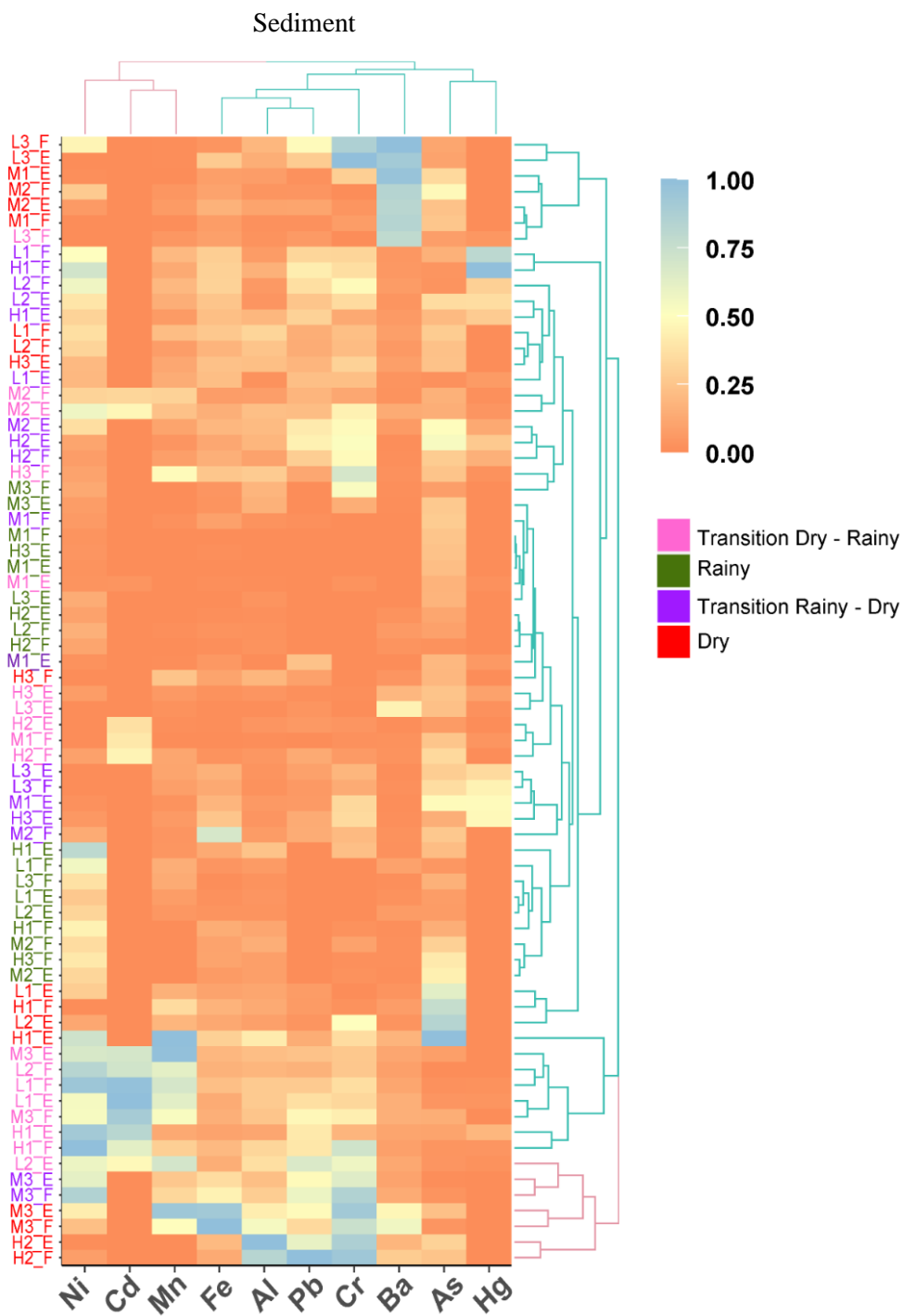


Figura 2: O Heatmap foi desenhado com os dados normalizados das concentrações de metais no sedimento, agrupados hierarquicamente com base no índice de similaridade de Bray-Curtis. A escala de calor (0-1) representa a abundância de cada metal no local correspondente. A denominação E e F nos pontos representam E = Ebb, vazante em inglês e F = Flood, enchente em inglês.

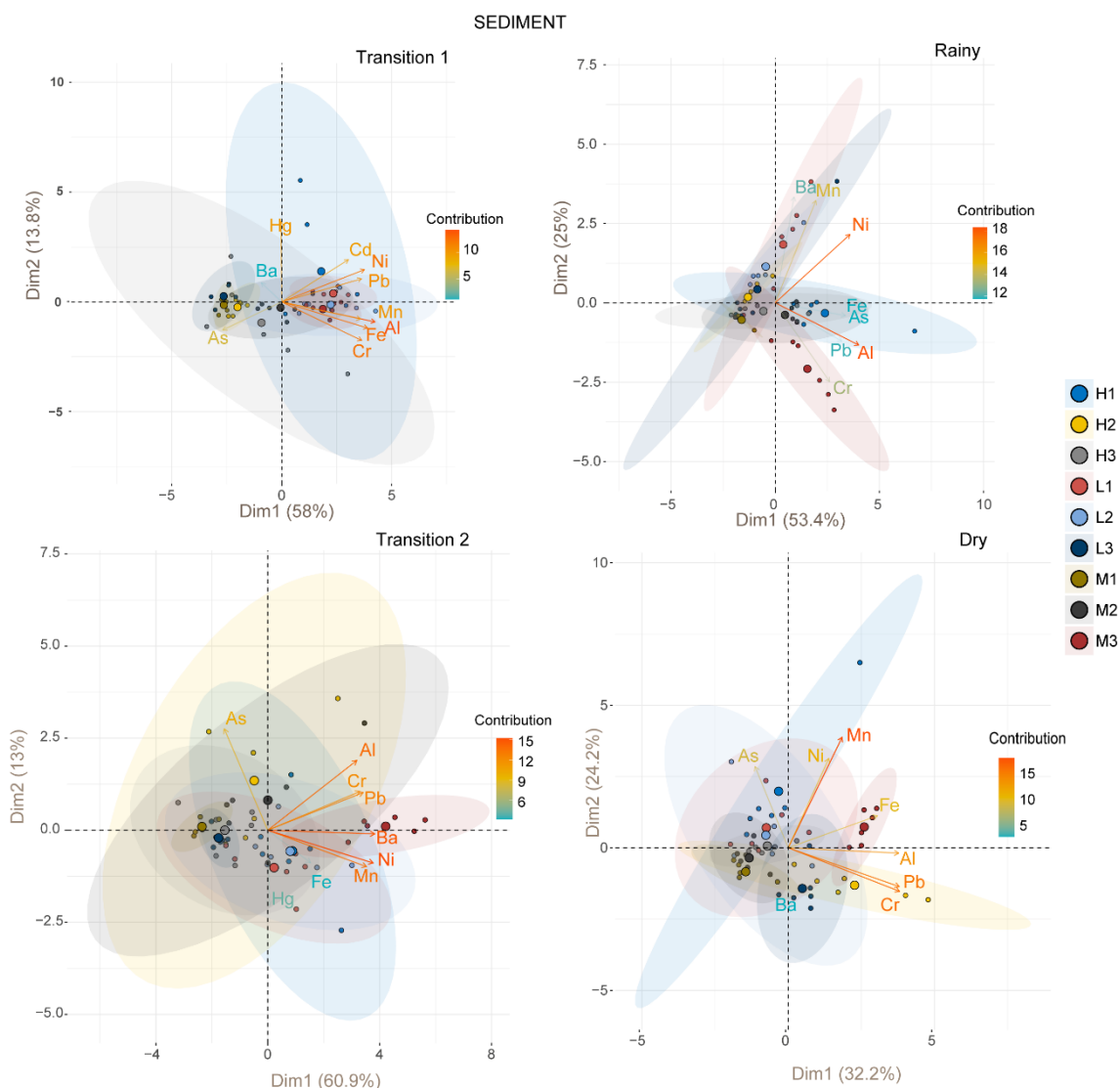


Figura 3: Biplot de análise de componentes principais (PCA) da concentração de metais no sedimento, nos diferentes períodos sazonais. O biplot mostra as pontuações PCA das variáveis explicativas como vetores, em cores dependentes da contribuição, representando os metais. Elementos do mesmo lado de uma determinada variável devem ser interpretados como tendo uma alta contribuição para ela. A magnitude dos vetores (linhas) mostra a força de sua contribuição para cada Dim. Vetores apontando em direções semelhantes indicam variáveis positivamente correlacionadas, vetores apontando em direções opostas indicam variáveis negativamente correlacionadas e vetores em ângulos aproximadamente retos indicam baixa ou nenhuma correlação.

6.2. Metais na água

Todos os metais avaliados foram detectados em ao menos 1 ponto ou período, com exceção do Ni que não foi quantificado na água em nenhum dos pontos ou períodos. Para as concentrações de metais na água (total e frações) não houve diferenças significativas entre pontos ou marés. Todavia, mesmo que sem diferença estatística, em alguns pontos foi possível verificar comportamentos diferentes entre marés para determinados metais. Os metais que mostraram maiores contribuições na água ao longo

dos períodos foram Fe, Al e Ba. Os dados de água podem ser visualizados nas Figura 4, Figura 5, e Figura 6.

Durante o período transicional 1 podemos perceber que ocorreram menos metais com diferenças visualmente relevantes entre as marés enchente ou vazante, ainda sim é possível destacar que em M1 o Cd foi maior durante a vazante. De maneira geral, os pontos se comportam de forma muito parecida em relação aos metais, independentemente da distância ou dos níveis de antropização entre eles. Ainda no T1 a especiação dos elementos mostrou que na fração dissolvida Al e Fe foram os elementos que mostraram maiores concentrações em quase todos os pontos. Ao passo que Cd e Pb se mostraram mais presentes na fração particulada, principalmente no ponto H2 que demonstrou valores mais elevados destes dois elementos durante a enchente e vazante.

No período chuvoso é possível visualizar um aumento do número de pontos influenciados pela maré. O ponto H3 mostrou concentrações maiores de Hg durante a vazante. Pontos como L1 e L2 mostraram concentrações distintas de As, em L1 o As mostrou-se maior na vazante e em L2 na enchente. No ponto M3 o Mn foi maior durante a enchente. Os pontos L1, L2, L3, M3, H3 e H2 demonstraram níveis parecidos de Fe e Ba na água. A especiação no chuvoso seguiu o padrão de pontos da água total e mostrou que a maior parte do Fe está concentrada na fração particulada, em contrapartida o Ba e o Mn se encontram quase que integralmente na fração dissolvida, nos mesmos pontos citados acima.

Durante o período de transição 2 o ponto M3 apresentou maiores concentrações de Ba e Mn durante a maré vazante, outro ponto que também mostrou comportamento distinto entre marés foi o L3, o qual durante a enchente mostrou maiores concentrações de Ba. Apesar disso, essa influência das marés na água não é tão visível como nos sedimentos para o mesmo período. É possível perceber um agrupamento mais forte entre pontos mais próximos como H1 e H3, todavia ainda há pontos com distintos níveis de antropização e distâncias demonstrando similaridades como no caso de H2 e L1. No T2 os elementos que mais se destacaram na fração dissolvida foram Al, Mn e Cd, enquanto que na fração particulada o Fe e o Ba foram os elementos mais abundantes.

Durante o período de estiagem o ponto H3 mostrou concentrações de Pb maiores durante enchente, outro ponto que também mostrou comportamento parecido foram L1 e L2 onde o Ba foi maior na enchente para L1 e na vazante para L2. Com relação aos níveis de antropização os metais na água se comportaram de maneira muito parecida entre os

pontos de maior antropização, dando destaque para os metais Ba e Pb que demonstraram uma relação média a forte nesses três pontos e nas duas situações de maré.

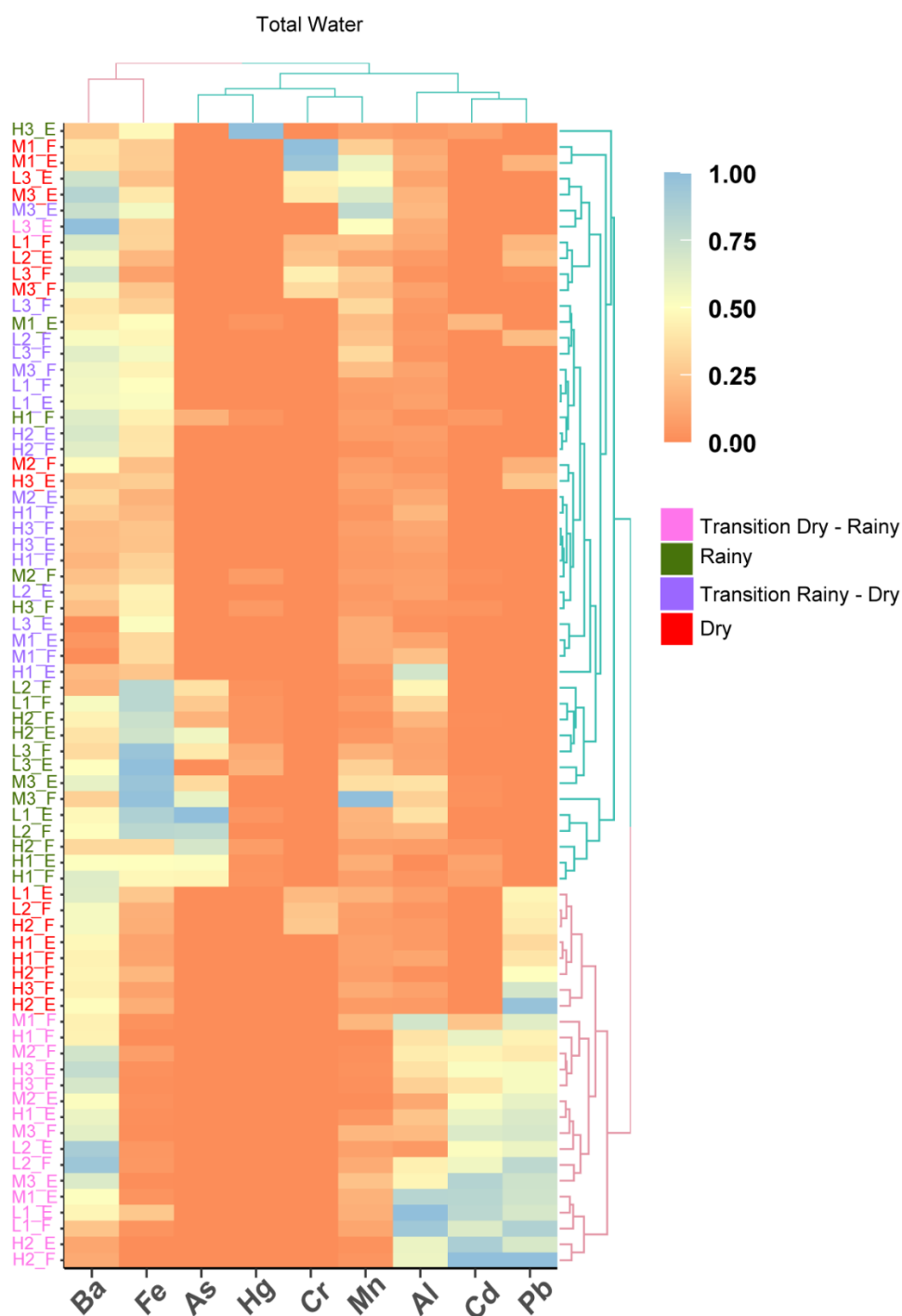


Figura 4: O Heatmap foi desenhado com os dados normalizados das concentrações de metais na água total, agrupados hierarquicamente com base no índice de similaridade de Bray-Curtis. A escala de calor (0-1) representa a abundância de cada metal no local correspondente. A denominação E e F nos pontos representam E = Ebb, vazante em inglês e F = Flood, enchente em inglês.

Todavia vale ressaltar que pontos como M1, L1,2 e 3 apresentaram relações mais fortes entre o Ba, Cr e Mn se comparados a H1,2 e 3 que passam a ser mais influenciados

pelo Pb. Em termos de frações, os metais Ba, Al, Mn, Fe, e Pb em praticamente todos os pontos se mostraram mais concentrados na fração dissolvida, com exceção dos pontos H2 e M3, ambos durante a vazante, que demonstraram valores de Cr superiores na fração particulada.

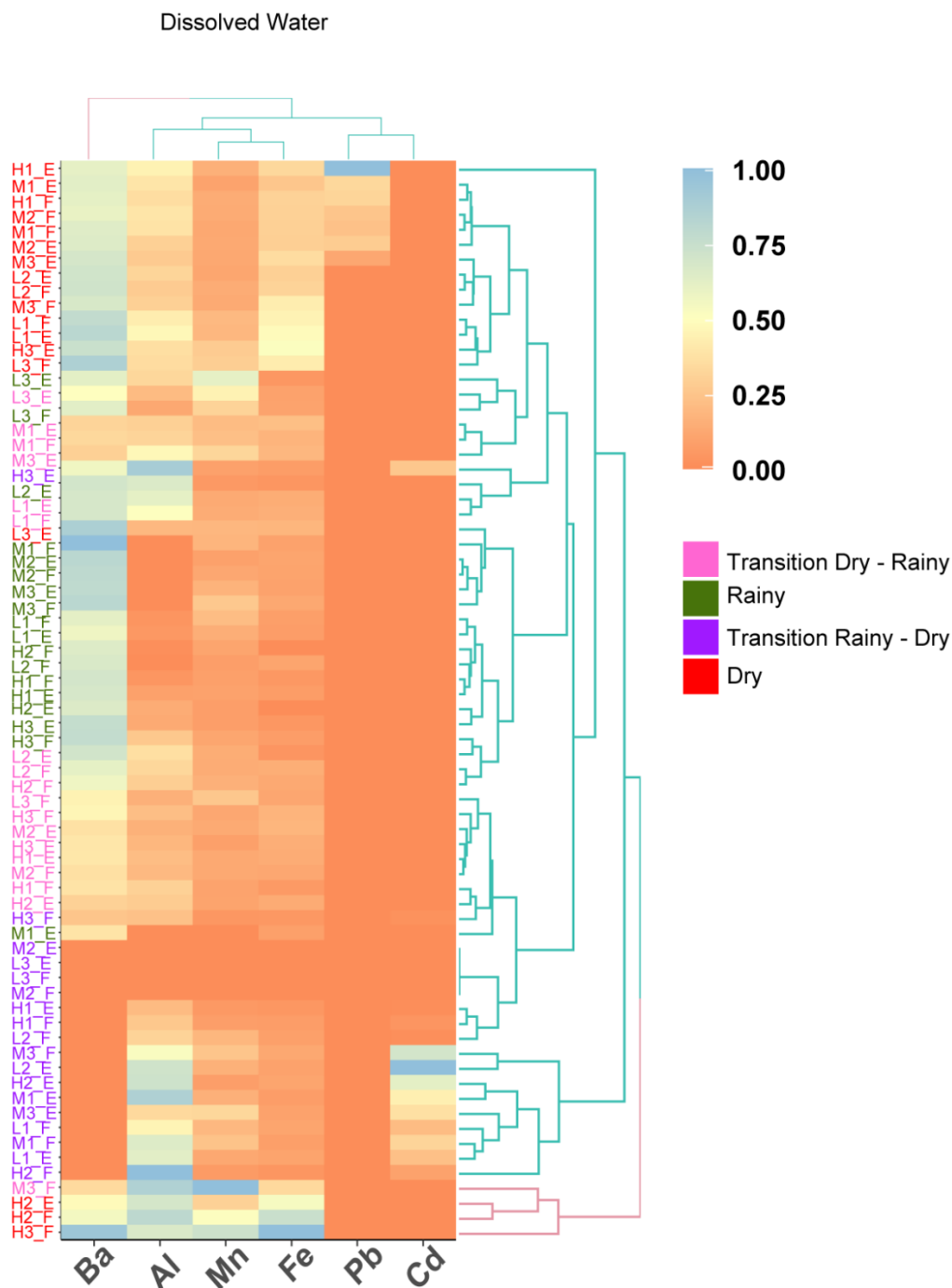


Figura 5: O Heatmap foi desenhado com os dados normalizados das concentrações de metais na água (dissolvido), agrupados hierarquicamente com base no índice de similaridade de Bray-Curtis. A escala de calor (0-1) representa a abundância de cada metal no local correspondente. A denominação E e F nos pontos representam E = Ebb, vazante em inglês e F = Flood, enchente em inglês.

6.2.1. Comparativo Sazonal

A análise de metais na água revelou padrões muito diferentes entre os períodos sazonais avaliados (Figura 4 e Figura 7). Todos os períodos diferiram significativamente entre si tanto quando quantificados na fração total como para frações dissolvida e particulada. O período que mostrou menores valores de metais na água foi o transicional 1, ao passo que o período com maior concentração de metais foi o chuvoso, em especial o Fe, Ba, Mn e Al. Ao analisar a contribuição dos elementos ao longo de todos os períodos é possível perceber que o Fe, Al, Mn e Ba estão sempre entre os maiores contribuintes, elementos como Hg, Cd e Pb se mostram entre os grandes contribuintes dependendo do período sazonal vigente, o As e o Cr estão sempre presentes porém em todas as estações sua contribuição está entre as mais baixas.

Com relação aos diferentes níveis de antropização percebe-se que os metais são influenciados de maneiras distintas dependendo do período vigente. Assim como ocorreu com os sedimentos, os pontos com maiores níveis de antropização mostraram em muitos momentos concentrações parecidas com os pontos de menor antropização. Nas águas isso fica ainda mais intenso, sendo possível observar esse acontecimento em todos os períodos mais de uma vez.

A exemplo disso, no período T1 temos os pontos H2, L1 e M3 mais influenciados pelo Al, Cd e Pb. Da mesma forma, os pontos H3, H2, M2 e L2 mostram-se sendo pontos com baixa influência dos metais citados acima e estão mais ligados as concentrações de Ba e As. Vale ressaltar que o ponto L3 apresentou-se isolado dos demais sob influência do Fe e Mn. Ao visualizarmos a conformação dos pontos durante o T2, percebe-se que a influência dos metais sobre os pontos é completamente diferente em comparação a T1. Em T2 podemos visualizar dois grandes grupos de pontos estando misturados entre eles pontos de maior e menor influência antrópica. Podemos destacar neste período que o ponto L3 não se encontra isolado, mas sim junto a outros pontos como M3, H2 e L1, sob influência de praticamente todos os metais avaliados.

Ao se comparar os períodos chuvoso e estiagem podemos visualizar que as distribuições dos dados também são distintas. Durante o período chuvoso, o metal que apresenta maior contribuição é o Fe enquanto na estiagem é o Ba. Os pontos no período chuvoso encontram-se ordenados sob a influência dos diferentes metais sem apresentar um padrão que tenha relação os níveis de antropização do ambiente.

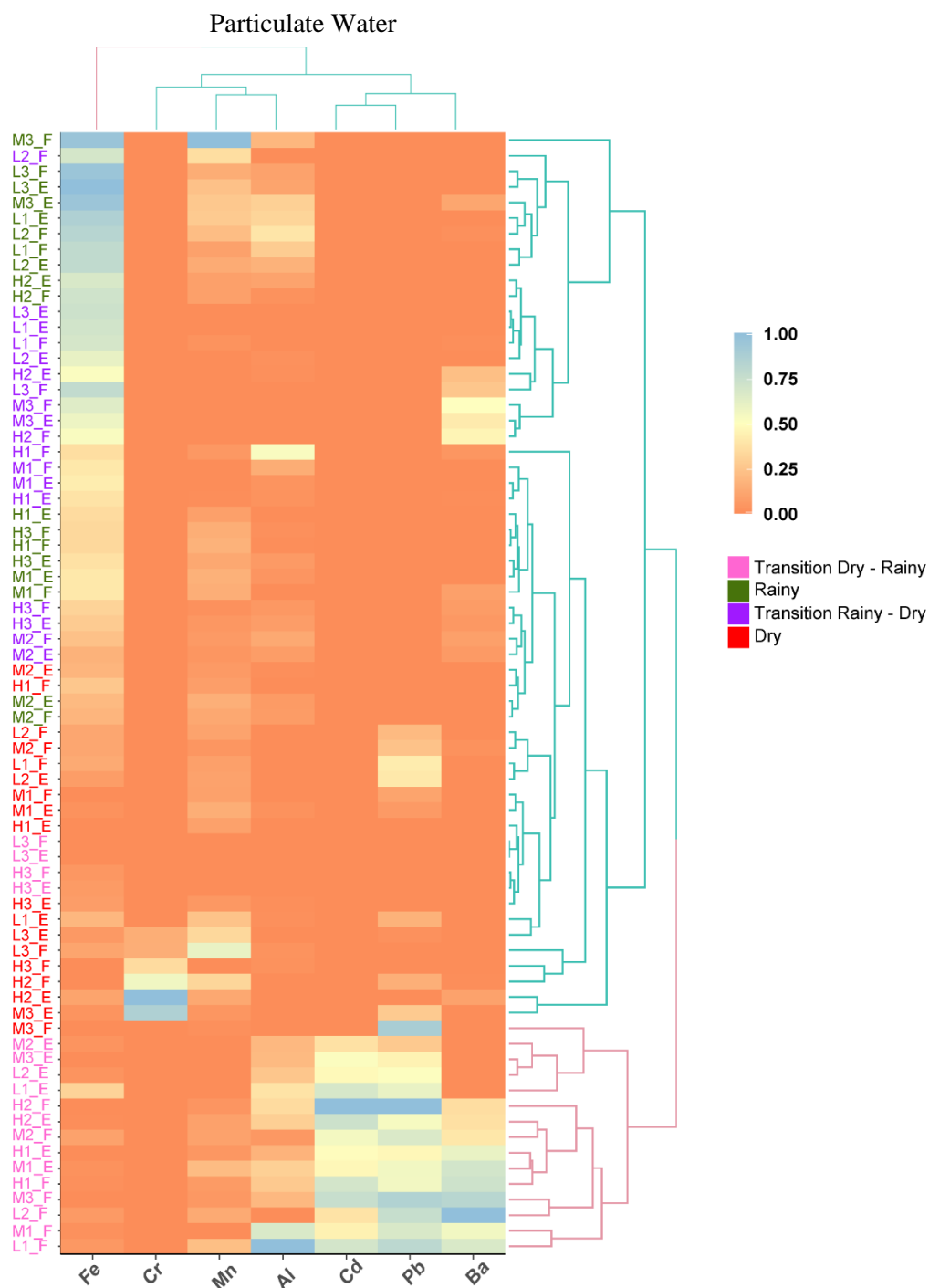


Figura 6: O Heatmap foi desenhado com os dados normalizados das concentrações de metais na água (particulado), agrupados hierarquicamente com base no índice de similaridade de Bray-Curtis. A escala de calor (0-1) representa a abundância de cada metal no local correspondente. A denominação E e F nos pontos representam E = Ebb, vazante em inglês e F = Flood, enchente em inglês.

Podemos ver o agrupamento dos pontos de menor influência antrópica (L1,2 e 3), M3 e H2 sob forte influência do Fe, Al, e Mn. Ao mesmo tempo, o Cd está influenciando diretamente os pontos H1 e M1, enquanto que M2 e H3 possuem baixa influência de todos os metais. Ao analisarmos a estiagem podemos verificar que essa conformação e influência dos metais sob os pontos muda drasticamente, entretanto ainda é possível

verificar o agrupamento de pontos de baixa, média e alta antropização. No período de estiagem, os pontos estão sendo muito mais influenciados pelo Pb, vale ressaltar também que o ponto M1 foi basicamente afetado pelas concentrações de Cr.

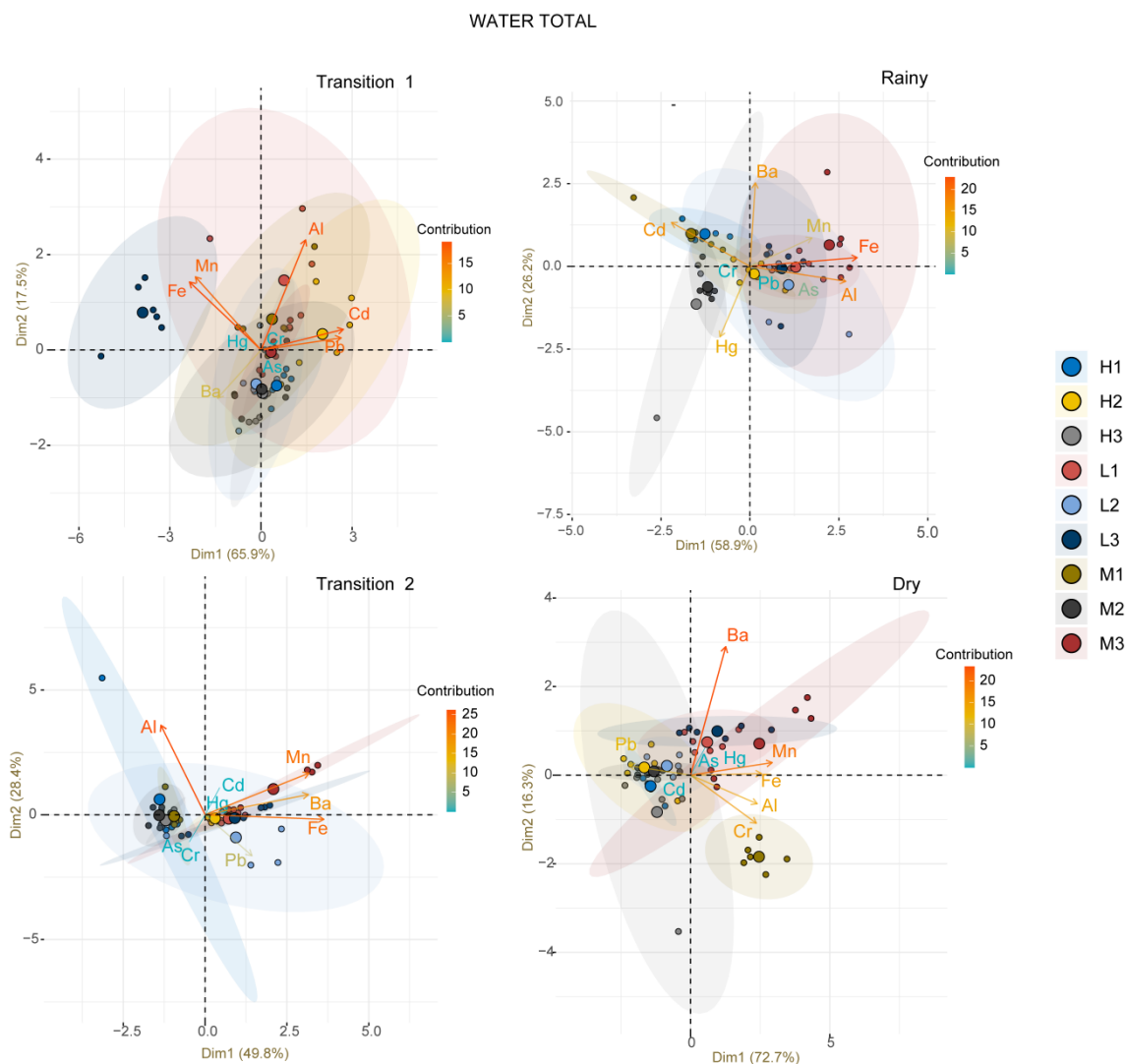


Figura 7: Biplot de análise de componentes principais (PCA) da concentração de metais na água total, nos diferentes períodos sazonais. O biplot mostra as pontuações PCA das variáveis explicativas como vetores, em cores dependentes da contribuição, representando os metais. Indivíduos do mesmo lado de uma determinada variável devem ser interpretados como tendo uma alta contribuição para ela. A magnitude dos vetores (linhas) mostra a força de sua contribuição para cada Dim. Vetores apontando em direções semelhantes indicam variáveis positivamente correlacionadas, vetores apontando em direções opostas indicam variáveis negativamente correlacionadas e vetores em ângulos aproximadamente retos indicam baixa ou nenhuma correlação.

6.3. Comparativo entre metais na água e sedimento

Ao analisar os dados de metais na água e no sedimento entre os períodos chuvoso e estiagem podemos verificar que de maneira geral há uma inversão nas concentrações (Figura 2 e Figura 4). Metais como Fe, As, Al e Mn, mostram-se mais atrelados a água durante o período chuvoso, em contrapartida estes mesmos metais no sedimento apresentam relações mais fracas. Realizando a mesma análise durante o período de

estiagem, essa conformação muda e Fe, Al, As e Mn apresentam um aumento em suas concentrações no sedimento em relação a água. O Ba apesar de apresentar um incremento no sedimento em alguns pontos durante a estiagem, de maneira geral se mantém atrelado a água em todos os períodos sazonais.

Em adição a isto ao comparar os dados dos metais em suas frações particulada e dissolvida (Figura 5 e Figura 6), podemos observar um comportamento parecido principalmente do Fe e Al, onde durante o chuvoso encontram-se majoritariamente em suas frações particuladas. O Ba durante os dois períodos se encontra quase que totalmente dissolvido, ao passo que o Mn apresenta conformações parecidas entre as duas frações e o As não apresentou concentrações suficientes para quantificação das frações particulada e dissolvida.

6.4. Concentração dos metais e a legislação atual

Dentre os metais avaliados neste estudo que são regulamentados pela legislação atual (CONAMA 357 e 454), alguns mostraram-se acima dos limites na água e no sedimento dependendo da sazonalidade e da maré vigente. Durante o período de transição 1, os metais na água total que se mostraram acima dos limites foram Cd e Pb. O Cd mostrou-se acima dos limites durante o período de transição 1 em todos os pontos amostrados com exceção de L3 e no período chuvoso nos pontos H1 e H3 na vazante e M1 nas duas marés. O Pb mostrou concentrações na água total acima dos limites do CONAMA em dois períodos, durante o T1 nos pontos H2 e L1 ambos na enchente, na estiagem os limites foram ultrapassados em H2 durante a enchente.

Em termos de metais dissolvidos o Al mostrou-se acima dos limites em todos os períodos sazonais com variações entre pontos. Durante o T1 nos pontos H2, H3 (vazante), L1, L2, M1 e M3 estavam acima do limite, sendo H2 e L1 os pontos com maiores concentrações. No chuvoso apenas o ponto L2, durante a vazante, mostrou concentrações acima dos limites permitidos. No período T2 os pontos L1 e M3 mostraram concentrações acima dos limites previstos pelo CONAMA enquanto que no período de estiagem os pontos de maior influência antrópica (H1, 2 e 3), L1, M1 e M2 apresentaram concentrações acima dos limites legais. O Fe dissolvido também mostrou concentrações acima do limite legal durante o período de transição 2 nos pontos H3 na enchente, M1, M2 na enchente e M3.

Dos metais nos sedimentos apenas o Hg foi encontrado acima dos limites previstos pela resolução CONAMA 454, sendo encontrado durante o período T2 nos pontos H1 e L1.

Apesar dessas observações destacadas acima, não houve diferença entre pontos de alta, média e baixa influência antrópica.

7. DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo revelaram níveis de metais de origem antrópica (Cd, Pb e Hg) acima dos limites previstos pela legislação em diversos pontos ao longo dos períodos sazonais. Tipicamente, esses metais são encontrados por conta de emissões causadas pelo lixo, aterros sanitários e efluentes domésticos (CELERE et al., 2007; KEMERICH et al., 2014; NASCIMENTO DOS SANTOS et al., 2006), podendo representar um perigo para o ambiente, se biodisponíveis. Logo, o contexto urbano e industrial do município de Barcarena (DA SILVA, 2012; MARINHO et al., 2016; PRADO et al., 2007) faz com que a região esteja vulnerável à presença de altos teores de metais em distintos compartimentos ambientais. Isso porque a sazonalidade afeta os resíduos e efluentes domésticos e industriais gerados nas áreas urbanas ao longo dos rios. O estudo de Vinothkannan et al. (2022), realizado na Índia, demonstrou variação de metais provenientes de fontes antrópicas (Zn, Pb e Cu) e sua disponibilidade na água e sedimento de acordo com o período sazonal vigente. Resultados parecidos foram encontrados no estudo de Ribeiro et al. (2017), realizado na Amazônia (Rio Xingu) que demonstrou incremento dos metais durante o período chuvoso amazônico na água e no sedimento, seja por atuar diretamente na solubilidade ou por ajudar no carreamento dos metais atrelados ao solo em direção ao rio.

Sendo um fator muito forte e importante, principalmente na região amazônica, a sazonalidade e o incremento das chuvas são responsáveis pelo aumento das concentrações de metais nos rios devido a intensa lixiviação (HE et al., 2000; MATTA, 2002; RIBEIRO et al., 2017). Além disso, muitas vezes desconsiderado, o processo de erosão também se mostra como uma importante variável no incremento dos metais em ambientes aquáticos (BEŁDOWSKA et al., 2022; JARSJÖ et al., 2017). A erosão pode ser um fator tão impactante que em alguns casos como no estudo desenvolvido por Kerr et al. (2017) foi possível constatar concentrações de metais em rios não impactados equivalentes a rios fortemente impactados por atividades antrópicas.

Em relação aos metais constitutivos da formação geológica local, , foi detectado Al e Fe dissolvidos acima dos limites legais previstos no CONAMA. Além disso os metais que se mostraram mais abundantes ao longo do pontos amostrados nesse estudo, tanto na água quanto no sedimento, foram o Al, Fe, Mn e Ba. A Formação Barreiras é caracterizada por apresentar uma grande complexidade mineralógica e geoquímica, suas rochas são ricas em componentes metálicos que além destes incluem outros elementos como Cr, Ni e As (BEHLING; DA COSTA, 2004; NUNES et al., 2011; SUGUIO; NOGUEIRA, 1999). Este padrão foi observado no estudo de (MIRANDA DOS SANTOS et al., 2023) que demonstrou predomínio dos elementos Al, Mn e Ba, também no estuário do Rio Pará.

Todavia, ao passo que os pontos mais próximos ao complexo urbano, industrial e portuário de Barcarena mostraram níveis de influência dos metais parecidos com pontos mais afastados e com menor antropização como M1 e L3, outros fatores ambientais devem ser avaliados. A exemplo disso observou-se uma tendência da influência de maré sobre os metais em determinados pontos ao longo das estações. Isso acontece, pois, a região do estuário do Rio Pará é caracterizada pela elevada dinâmica das águas e a presença de um forte regime de maré que por sua vez contribuem para o transporte dos metais na água e no sedimento, além de provocar alterações nos fatores físico-químicos do ambiente (CARNEIRO et al., 2020; MENEZES et al., 2013; PEIXOTO ROSÁRIO, 2016; ROSÁRIO et al., 2016).

Esses fatores contribuem para alterações na mobilidade de concentração dos metais na região. O estudo de Yin et al. (2016) demonstrou que o fluxo da maré (enchente e vazante) influencia diretamente no transporte de metais ao longo de uma região estuarina. Além disso, a maré de sizígia (maré-viva) apresenta grande impacto nas concentrações de metais em ambientes estuarinos contribuindo com o aumento de suas concentrações (NASNODKAR et al., 2021).

Somado a isso, sabe-se que os rios possuem locais de ressuspensão e deposição de sedimentos transportados pela corrente (GREGÓRIO; MENDES, 2009). A região em que os pontos com alta influência antrópica estão localizados demonstra energia hidrodinâmica forte ou muito forte, em específico a região de H2 se encontra sobre influência de correntes de fundo significativas que provavelmente estão contribuindo com a mobilidade dos metais na água e no sedimento nestes pontos (MATOS MARTINS; MENDES, 2011).

A inversão no comportamento dos metais entre água (frações total, dissolvida e particulada) e sedimento nos períodos chuvoso e estiagem também demonstra a força e a importância que os fatores ambientais tem sobre os metais na região Amazônica. O incremento das chuvas e o consequente aumento da hidrodinâmica da região (PEIXOTO ROSÁRIO, 2016; PRESTES et al., 2020) pode explicar por meio da ressuspensão, os baixos níveis de metais no sedimento durante o período chuvoso e porque o inverso acontece com os metais na água (HU et al., 2022; WAELES; RISO; LE CORRE, 2005). Outro fator corrobora esta informação, onde os principais contribuintes dos metais (Fe e Al) na água encontram-se majoritariamente na fração particulada durante o período chuvoso.

Saber sobre as formas como os metais na água são encontrados (particulado ou dissolvido) é importante pois influencia na biodisponibilidade desses contaminantes. A pluviosidade pode influenciar não somente as concentrações como também a biodisponibilidade dos metais. A ressuspensão e os parâmetros físico químicos da água contribuem para a mobilidade dos metais entre suas frações particulada e dissolvida (YANG et al., 2014; YAO et al., 2014). Quando presentes na fração dissolvida, ou seja, em forma de íons livres, os metais são altamente reativos e podem torna-se mais biodisponíveis, logo, saber as concentrações de elementos particulados e/ou dissolvidos se torna crucial para o entendimento da possível toxicidade deles (GARCÍA-RICO et al., 2011; HALLBERG; RENMAN; LUNDBOM, 2007). Em adição a esses aspectos o estudo de Miranda dos Santos et al. (2023) desenvolvido na mesma região do estudo atual, mostrou organismos bem adaptados com baixas concentrações de metais tóxicos e poucos efeitos a nível molecular, mesmo sob condições únicas de concentrações elevadas de Al e outros metais naturalmente ligados a formação geológica da região.

O incremento de metais na região de estuário do Rio Pará é afetado pelas múltiplas realidades naturais e antrópicas. Vale ressaltar que os valores de metais não constituintes acima dos limites do CONAMA, demonstram a relevância que o contexto urbano e industrial da cidade de Barcarena possui sobre o incremento dos metais no estuário do Rio Pará. Todavia esse incremento pode ser visto como um misto entre o antrópico e o natural, uma vez que, de maneira geral as concentrações de metais apresentam-se semelhantes entre todos os pontos estudados independentemente do nível de antropização.

8. CONCLUSÃO

O contexto urbano e industrial da cidade de Barcarena demonstrou influência sobre a concentração de metais no ambiente adjacente, todavia os resultados do presente estudo revelam que as concentrações de metais na região estão ligadas principalmente a fortes fatores ambientais como a sazonalidade Amazônica, a hidrodinâmica e a Formação Barreiras. Portanto esse estudo contribui com a discussão sobre a necessidade de criar limites legais que acompanhem a realidade ambiental de diferentes regiões, isso porque o Brasil é um país de proporções continentais que apresenta vasta diversidade geomorfológica, cada uma com características físico-químicas próprias.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRES, U. R. V. et al. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil. **Land Use Policy**, v. 70, p. 63–70, jan. 2018.

AKPOR, O. B. Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation. **Advances in Bioscience and Bioengineering**, v. 2, n. 4, p. 37, 2014.

BEHLING, H.; DA COSTA, M. L. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation of Mosqueiro Island, northeastern Pará state, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 17, n. 4, p. 285–295, 1 dez. 2004.

BEŁDOWSKA, M. et al. Coastal cliff erosion as a source of toxic, essential and nonessential metals in the marine environment. **Oceanologia**, v. 64, n. 4, p. 553–566, 1 out. 2022.

CARNEIRO, A. G.; PRESTES, Y. O.; ROLLNIC, M. Estimates of suspended solid transport in the Pará River Estuary. **Ocean and Coastal Research**, v. 68, p. 1–8, 2020.

CELERE, M. et al. Celere 2007. **Cad. Saúde Pública**, v. 23, n. 4, p. 939–947, abr. 2007.

COSTA, M. L. DA et al. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 146, p. 58–74, 1 nov. 2014.

COSTA, M. L. **ASPECTOS GEOLÓGICOS DOS LATERITOS DA AMAZÔNIA**. [s.l: s.n.]. . Acesso em: 14 abr. 2023.

DA SILVA, F. A. O. **Por uma gestão das águas na bacia hidrográfica do rio Murucupi-Barcarena PA**. Belém: [s.n.].

DOS SANTOS, P. H. C.; DA COSTA, M. L. Mineralogy, geochemistry and parent rock of Décio bauxite-bearing lateritic profile (Rondon do Pará, Eastern Amazon). **Brazilian Journal of Geology**, v. 51, n. 4, 2021.

FARAHANI, H.; BAYAZIDI, S. Modeling the assessment of socio-economical and environmental impacts of sand mining on local communities: A case study of Villages Tatao River Bank in North-western part of Iran. **Resources Policy**, v. 55, p. 87–95, 1 mar. 2018.

FERREIRA, T. O. et al. Litho-climatic characteristics and its control over mangrove soil geochemistry: A macro-scale approach. **Science of the Total Environment**, v. 811, 10 mar. 2022.

FIGUEIRÔA, S. F. DE M. Mineração no Brasil: aspectos técnicos e científicos de sua história na colônia e no império (séculos XVIII-XIX). **América Latina en la Historia Económica**, v. 1, n. 01, p. 41, 1 jan. 1994.

GARCÍA-RICO, L. et al. Dissolved and particulate metals in water from Sonora Coast: A pristine zone of Gulf of California: Tals in water from Sonora Coast. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 176, n. 1–4, p. 109–123, maio 2011.

GREGÓRIO, A. M. DA S.; MENDES, A. C. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajará Bay, Amazon). **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 3, p. 609–618, 1 mar. 2009.

GUERRA, M. B. B. et al. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 7, p. 252, 20 jul. 2017.

HALLBERG, M.; RENMAN, G.; LUNDBOM, T. Seasonal Variations of Ten Metals in Highway Runoff and their Partition between Dissolved and Particulate Matter. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 181, n. 1–4, p. 183–191, 13 maio 2007.

HE, Z. L. et al. Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 35, n. 7, p. 981–998, 2000.

HU, X. et al. Spatiotemporal patterns and influencing factors of dissolved heavy metals off the Yangtze River Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, 1 set. 2022.

JARSJÖ, J. et al. Patterns of soil contamination, erosion and river loading of metals in a gold mining region of northern Mongolia. **Regional Environmental Change**, v. 17, n. 7, p. 1991–2005, 1 out. 2017.

KEMERICH, P. D. DA C. et al. Indicativo de contaminação ambiental por metais pesados em aterro sanitário. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 4, p. 3744–3755, 26 nov. 2014.

KERR, J. G.; COOKE, C. A. Erosion of the Alberta badlands produces highly variable and elevated heavy metal concentrations in the Red Deer River, Alberta. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 427–436, 15 out. 2017.

KUSIN, F. M. et al. The occurrence and potential ecological risk assessment of bauxite mine-impacted water and sediments in Kuantan, Pahang, Malaysia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1306–1321, 1 jan. 2017.

LUOMA, S. N. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? Em: **Sediment/Water Interactions**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. p. 379–396.

MARINHO, J. S. et al. Doenças infecciosas e parasitárias por veiculação hídrica e doenças respiratórias em área industrial, Norte do Brasil. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 24, n. 4, p. 443–451, dez. 2016.

MATOS MARTINS, S. E.; MENDES, A. C. **Caracterização de depósitos sedimentares recentes da porção superior da Baía de Marajó (margem leste do estuário do Rio Pará, Amazônia)** Portal de Periódicos. [s.l: s.n.].

MATTA, M. **FUNDAMENTOS HIDROGEOLÓGICOS PARA GESTÃO INTEGRADA DOS RECURSOS HÍDRICOS DA REGIÃO DE BELÉM/ANANINDEUA - PARÁ, BRASIL**. Thesis—Belém: Universidade Federal do Pará, 20 dez. 2002.

MENEZES, M. O. B. et al. Estuarine processes in macro-tides of Amazon estuaries: A Study of Hydrodynamics and Hydrometeorology in the Marajó Bay (Pará-Brazil). **Journal of Coastal Research**, v. 165, p. 1176–1181, 3 jan. 2013.

MIRANDA DOS SANTOS, C. C. et al. Multiple anthropogenic influences in the Pará River (Amazonia, Brazil): A spatial-temporal ecotoxicological monitoring in abiotic and biotic compartments. **Chemosphere**, v. 323, 1 maio 2023.

MONTEIRO, M. DE A. Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional. **Estudos Avançados**, v. 19, n. 53, p. 187–207, abr. 2005.

MOUSSA, M. A.; MOHAMED, H. R. H.; ABDEL-KHALEK, A. A. The antioxidant defense capacities and histological alterations in the livers and gills of two fish species, *Oreochromis niloticus* and *Clarias gariepinus*, as indicative signs of the Batts drain pollution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 47, p. 71731–71741, 1 out. 2022.

NASCIMENTO DOS SANTOS, I. et al. **Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do Rio Tarumã e afluentes-AM Influence of a sanitary dirt-fill and domestic effluents in the surface waters of the Tarumã River and its tributaries**. [s.l: s.n.].

NASNODKAR, M. R. et al. Spring-neap tides influence on bioavailability of metals and bioaccumulation in edible biota of the Zuari (tropical) Estuary. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 4, 1 abr. 2021.

NUNES, F. et al. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 194 Grupo Barreiras: Características, Gênese e Evidências de Neotectonismo. **RJ**, 2011.

OLSZEWSKA, J. P. et al. Assessing the role of bed sediments in the persistence of red mud pollution in a shallow lake (Kinghorn Loch, UK). **Water Research**, v. 123, p. 569–577, 2017.

ORAL, R. et al. Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 55–61, 15 abr. 2019.

PEIXOTO ROSÁRIO, R. **Análises de processos oceanográficos no estuário do rio Pará**. Belém: Universidade Federal do Pará, 4 nov. 2016.

PRADO, J. et al. **CONDICIONANTES GEO-SOCIO-AMBIENTAIS RELACIONADOS AOS RECURSOS HÍDRICOS DE BARCARENA/PA, COMO ELEMENTOS DE BASE DE UM PROGRAMA DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL**. [s.l: s.n.].

PRESTES, Y. O. et al. A discharge stationary model for the Pará-Amazon estuarine system. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 28, 1 abr. 2020.

QUEIROZ LEMOS, M. A. DE; DA SILVA PIMENTEL, M. A. Mineração e desastres ambientais com rejeitos de bauxita e caulim no município de Barcarena-Pará-Brasil-Amazônia. **Territorium**, n. 28(I), p. 137–156, 15 dez. 2020.

RAHMAN, M. S. et al. Assessment of heavy metal contamination in sediment at the newly established tannery industrial Estate in Bangladesh: A case study. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 4, p. 1–12, 2022.

REZA, R.; SINGH, G. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 4, p. 785–792, 1 set. 2010.

RIBEIRO, D. R. G. et al. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. **The Science of the total environment**, v. 605–606, p. 66–74, 15 dez. 2017.

RIBEIRO, L. **Impacto da atividade minero-metalúrgica na qualidade de vida em Barcarena entre 1991 e 2000: uma análise intramunicipal a partir dos**

indicadores sócio-econômicos. Belém: [s.n.]. Disponível em: <<http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/1969>>. Acesso em: 14 mar. 2022.

ROSÁRIO, R. P. et al. **Variability of salinity in Pará river estuary: 2D analysis with flexible mesh model.** Journal of Coastal Research. **Anais.** Coastal Education Research Foundation Inc., 1 mar. 2016.

RUYS, A. Refining of alumina: The Bayer process. Em: **Alumina Ceramics.** [s.l.] Elsevier, 2019. p. 49–70.

SAMOUHOS, M. et al. Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254–255, n. 1, p. 193–205, 5 jun. 2013.

SHIL, S.; SINGH, U. K. Health risk assessment and spatial variations of dissolved heavy metals and metalloids in a tropical river basin system. **Ecological Indicators**, v. 106, p. 105455, 1 nov. 2019.

SILVA, R. S. B. DA et al. Avaliação sazonal da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de influência do Lixão de Salinópolis, PA. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 13, n. 2, p. 1, 16 abr. 2018.

SILVA, S. F. DA et al. Seasonal variation of mercury in commercial fishes of the Amazon Triple Frontier, Western Amazon Basin. **Ecological Indicators**, v. 106, 1 nov. 2019.

SUGUIO, K.; NOGUEIRA, A. C. R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a formação (ou Grupo?) Barreiras do neógeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. **Geociências**, 1999.

VINOTHKANNAN, A.; CHARLES, P. E.; RAJARAM, R. Ecological risk assessment and seasonal variation of heavy metals in water and sediment collected from industrially polluted Cuddalore coast, Southeastern India. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, 1 jan. 2022.

WAELES, M.; RISO, R. D.; LE CORRE, P. Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, n. 1–2, p. 313–323, 2005.

YANG, Z. et al. Dissolved and particulate partitioning of trace elements and their spatial-temporal distribution in the Changjiang River. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 145, p. 114–123, 2014.

YAO, H. et al. Seasonal and spatial variations of heavy metals in two typical Chinese rivers: Concentrations, environmental risks, And possible sources. **International**

Journal of Environmental Research and Public Health, v. 11, n. 11, p. 11860–11878, 2014.

YIN, S. et al. Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary. **Chemosphere**, v. 155, p. 564–572, 1 jul. 2016.