UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

GILBERTO NASCIMENTO DE ARRUDA

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO HISTÓRICO E RECENTE DO RIO BEBERIBE, REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE ESTADO DE PERNAMBUCO

Recife
2020

GILBERTO NASCIMENTO DE ARRUDA

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO HISTÓRICO E RECENTE DO RIO BEBERIBE, REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE ESTADO DE PERNAMBUCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Geociências.
Área de concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.

Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Recife

2020

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago CRB-4 / 1267

A779d Arruda, Gilberto Nascimento de.
Diagnóstico geoquímico histórico e recente do Rio Beberibe, Região metropolitana do Recife Estado de Pernambuco / Gilberto Nascimento de Arruda. – 2020.
137 f.: figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Geociências. Recife, 2020.
Inclui referências e apêndices.

1. Geociências. 2. Sedimentos. 3. Geocronologia. 4. Metais tóxicos. 5. Geoquímica. 6. Rio Beberibe. I. Souza Neto, João Adauto de (Orientador). II. França, Elvis Joacir de (Coorientador). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.) BCTG/2022-349

GILBERTO NASCIMENTO DE ARRUDA

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO HISTÓRICO E RECENTE DO RIO BEBERIBE, REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE ESTADO DE PERNAMBUCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Geociências. Área de concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Aprovada em: 07/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Elvis Joacir de França (Coorientador)
Centro regional de ciências nucleares do Nordeste

_____

Prof. Dr. Mário Ferreira de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Valdir do Amaral Vaz Manso (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profa. Dra. Rochana Campos de Andrade Lima (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Alagoas.

_____

Profa. Dra. Vivianne Lúcia Bormann (Examinadora Externa)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho contamos com a colaboração de inúmeras pessoas, cada uma contribuindo ao seu modo.

Agradeço ao meu orientador professor João Adauto de Souza Neto e ao meu coorientador Dr. Elvis Joacir De França, pela seriedade na condução deste trabalho, mesmo nos dando a liberdade necessária para a execução do trabalho, nunca se descuidaram com a obtenção dos objetivos.

Ao Marcelo e ao Willian Alexandre, alunos do CRCN e da UFPE, pela confecção de gráficos e algumas discussões na interpretação de resultados.

À Ana Claudia Paiva e ao Crescêncio de Andrade Silva Filho, pela execução das análises de metais e ^{210}Pb.

Ao Dr. Ebenezer Moreno de Souza do CRCN pelos esclarecimentos e interpretações.

Aos funcionários do condomínio Sete casuarinas, especialmente aos Srs Manoel Pereira e Pedro por possibilitarem o acesso as nascentes dos rios Araçá e Pacas (rio do Toco), respectivamente.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Geociências, pelo suporte necessário para a realização desse trabalho.

RESUMO

As águas do Rio Beberibe são utilizadas para abastecimento público das cidades de Recife e Olinda desde o século XIX. Após 1970, observou-se um crescente número de assentamentos precários em seu curso, contribuindo para o aumento de resíduos domésticos e, consequentemente, contaminação das águas. Além disso, na Bacia Hidrográfica, existiram dois curtumes (fonte potencial de Cr), uma indústria têxtil (Ti e Pb) e uma cervejaria (fonte potencial de Cr e Cu) em seus efluentes. Atualmente, ocorrem fontes metalúrgicas (contribuem com Ni e Cr) e indústrias plásticas (utilizam compostos de Cd como pigmentos), assim como fontes antropogênicas atmosféricas de Cd e Zn, característica dos grandes centros urbanos, um lixão, instalado dentro de uma antiga cava de extração de fosfato (fonte geogênica de Zn e diversos elementos químicos), que foi utilizado para a fabricação de fertilizantes até 1970. Considerando a pressão antropogênica, este trabalho tem como objetivo realizar o diagnóstico geoquímico recente e histórico a partir de análises químicas de sedimentos de fundo (perfil e superficial) do Rio Beberibe. Para isso, foram coletadas dezoito amostras de sedimento de fundo superficial, sendo (14 amostras no Rio Beberibe e 4 amostras nos principais tributários). Após secagem, moagem e lixiviação com ácido clorídrico, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica - AAS. Para a geocronologia e histórico de impactos, foram coletados três testemunhos (perfis) ao longo do Rio Beberibe. As concentrações de atividade de Pb-210 foram obtidas em amostras preparadas radioquimicamente e analisadas pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso. As taxas de sedimentação foram estimadas a partir do método CRS. Os elementos químicos Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn também foram determinados nas amostras por EDXRF para a obtenção dos teores totais. Nos sedimentos superficiais, as concentrações máximas disponíveis (lixívia) obtidas para os metais Cd, Cu e Pb foram 3,8 mg kg^{-1}, 84 mg kg^{-1} e 57 mgkg^{-1}, respectivamente, que ultrapassaram os respectivos limites estabelecidos por agências ambientais internacionais. Os sedimentos superficiais estudados apresentaram concentrações de Cd, Cu e Pb consideradas tóxicas, com possível efeito adverso às comunidades biológicas. Zn foi considerado um dos mais problemáticos elementos químicos, já que suas concentrações ultrapassaram os limites ERM e PEL, já ocasionando efeitos tóxicos sobre a comunidade aquática. Todavia, de maneira geral, o Rio Beberibe apresentou sedimentos enriquecidos na

maioria dos elementos químicos estudados, sendo o mais impactado quando comparado aos demais rios litorâneos (Beberibe > Botafogo > Timbó). Especificamente no baixo Beberibe, encontrou-se uma concentração de Zn anômala de 363 mg kg^{-1} na profundidade de 33-36 cm do testemunho, para qual se obteve idade de 114 anos (ano de 1904), indicando que o aporte de Zn já existia à época (fonte geogênica). Com o diagnóstico geoquímico histórico e recente realizado, medidas mitigadoras podem ser realizadas pelos órgãos competentes como a identificação das fontes poluidoras, o tratamento dos resíduos e a orientação para população, de modo a melhorar as condições sanitárias do Rio Beberibe.

Palavras-chave: sedimentos; Geocronologia; metais tóxicos; Geoquímica; Rio Beberibe.

ABSTRACT

The Beberibe River water has been used for public supply of the Recife and Olinda municipalities since the XIX century. After 1970, a crescent number of precarious settlements was installed in the Middle and Lower River courses, contributing for the increasing of domestic residuals and, consequently, water contamination. Besides, in the Watershed, there were two tanneries (potential source of Cr), a textile industry (Pb) and a brewing industry (potential source of Cr and Cu) in its effluents. Recently, there are metallurgic sources (contribution with Ni and Cr) and plastic industries (use of Cd compounds as dyers), as well as atmospheric anthropogenic sources of Cd and Zn, characteristic of huge urban center, a dumping ground, installed within the later phosphate extraction mine (geogenic source of diverse chemical elements and Zn), which was used for the fertilizer production until 1970. Considering the anthropogenic pressure, this work aims at the recent and historical geochemical diagnostics through the chemical analyses of superficial deep sediments and sediment profiles sampled in stations spatially representative (14 samples from the Beberibe River and 4 samples from the main tributaries). After oven-drying, milling and lixiviation with hydrochloric acid, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were determined by Atomic Absorption Spectrometry – AAS. For the geochronology and historic impact assessment, three profiles were collected along the Beberibe River. Activity concentrations of ^{210}Pb were obtained from radiochemically prepared samples, which were analyzed by the Gas Flow Proportional Counter technique. The sedimentation rates were estimated by CRS method. The chemical elements Al, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were also determined in the samples by EDXRF for obtaining the total contents. In the superficial deep sediments, the maximum readily available concentrations for the metals Cd, Cu and Pb were 3.8 mg kg^{-1}, 84 mg kg^{-1} and 57 mg kg^{-1}, respectively, which overpass the respective limits established by environmental international agencies. The studied sediments presented concentrations of Cd, Cu and Pb considered to be toxic, with possible adverse effect on the aquatic community. Otherwise, Zn was considered one of the most problematic chemical elements, since its concentrations have overcome the ERM and PEL limits, thereby already causing effects on the aquatic communities. Although, generally, the Beberibe River showed sediments enriched in the major part of chemical elements, being the most impacted river from the coastal rivers (Beberibe > Botafogo > Timbó).

Specially for the Lower Beberibe, an anomalous Zn concentration of 363 mg kg^{-1} was found at the 33-36 cm depth of the sediment profile, in which the geochronology indicated an age of 114 years (1904), probably indicating a Zn supply at the time (geogenic source). With the recent and historic geochemical diagnostics, mitigatory actions could be carried out by legislative organisms related to the identification of pollution sources, the residual treatment and the local population orientation in order to improve the sanitary conditions of the Beberibe River.

Keywords: sediments; Geochronology; toxic metals; Geochemistry; Beberibe River.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nascente do Rio Beberibe (Riacho Araçá) Condomínio Sete Casuarinas Aldeia Camaragibe (Ponto de Amostragem BE-01) 22

Figura 2 – Nascente do Rio Beberibe (Rio do Toco). Continuação do Rio das Pacas Aldeia Camaragibe (Ponto de Amostragem BE-02)..... 23

Figura 3 – Mapa de localização da bacia do Rio Beberibe. 24

Figura 4 – Precipitação dos últimos cinco anos na Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe 25

Figura 5 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as suas respectivas coberturas vegetais. 26

Figura 6 – Mapa da Sub Bacia Sedimentar de Olinda. 27

Figura 7 – Coluna estratigráfica da Sub Bacia Olinda. 28

Figura 8 – Mapa geológico da borda sul da Bacia Sedimentar Paraíba. 29

Figura 9 – Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe com as principais fontes antropogênicas e potenciais elementos químicos relacionados 32

Figura 10 – Processo de deposição dos elementos químicos no ambiente. 36

Figura 11 – Comportamento dos elementos químicos (metais e As) estudados e do ^{210}Pb no ambiente. 45

Figura 12 – Distribuição dos pontos de amostragem para o diagnóstico recente (sedimentos de fundos superficiais) e histórico (perfis sedimentares) ao longo do Rio Beberibe. 48

Figura 13 – Provetas utilizadas durante o ensaio de pipetagem. 54

Figura 14 – Agitador magnético com peneiras utilizadas na separação das frações cascalho, areia e finos. 54

Figura 15 – Extração de ^{210}Pb pela coluna de troca iônica. 55

Figura 16 - Precipitação do ^{210}Pb com o reagente cromato de sódio. 56

Figura 17 – Precipitado de ^{210}Pb filtrado em papel Millipore de 0,45 µm de tamanhos de poros. 56

Figura 18 – Equipamento para medida de partículas alfa e beta (Detector Propor cio nal de Fluxo Gasoso - marca Canberra modelo S5 XLB). 57

Figura 19 – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), pertencente ao SEAMB-CRCN. 59

Figura 20 – Comparação entre as concentrações médias obtidas para o método da lixívia e as concentrações totais quantificadas por EDXRF. 69
Figura 21 Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 1. 71
Figura 22 – Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 2. 72
Figura 23 – Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 3. 73
Figura 24 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Al. 74
Figura 25 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Fe. 75
Figura 26 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Mn. 76
Figura 27 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cu. 76
Figura 28 – Mapa da Bacia do Rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Pb. 77
Figura 29 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Zn. 78
Figura 30 – Mapa da Bacia do rio Beberibe* com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cr. 79
Figura 31 – Mapa da Bacia do rio Beberibe* com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cd. 79
Figura 32 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Ni. 80
Figura 33 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico As. 81
Figura 34 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações de Matéria Orgânica e Carbonatos totais. 82
Figura 35 – Fatores de enriquecimento para as amostras superficiais do Rio Beberibe, considerando os ataques da Lixívia e Total. 85

Figura 36 – Índice de geoacumulação para as amostras superficiais do Rio Beberibe considerando as concentrações da lixívia e totais por EDXRF 86
Figura 37 – Dendrograma para as variáveis medidas nos sedimentos superficiais. 87
Figura 38 Dendrograma para os pontos amostrados ao longo do Rio Beberibe. 88
Figura 39 – Diagrama de Shepard (1954) para os sedimentos superficiais do Rio Beberibe. 89
Figura 40 – Diagrama de Peijrup (1988) para os sedimentos superficiais do Rio Beberibe. 90
Figura 41 – As, Cd, Cr, Cu, Ni (total e lixívia), Pb (total e lixívia) e Zn (total e lixívia) e os parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais. 91
Figura 42 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 1 do Rio Toco (Pacas). 94
Figura 43 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 2 (Curtume). 97
Figura 44 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 3 (EAMPE). 100
Figura 45 – Diagrama de Shepard (1954) para as amostras do Rio Beberibe. .. 103
Figura 46 – Diagrama de Peijrup (1988) para as amostras do Rio Beberibe. 103
Figura 47 – Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao testemunho do Rio Pacas. 104
Figura 48 – Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho do Rio Pacas. 105
Figura 49 – Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao testemunho 2 (Curtume). 106
Figura 50 – Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho 2 (Curtume). 107
Figura 51 – Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao Testemunho 3 EAMPE. 108
Figura 52 – Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho 3 EAMPE. 109

Figura 53 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 1 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais. 110
Figura 54 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 2 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais. 111
Figura 55 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 3 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais. 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Possíveis fontes de elementos químicos para o sedimento de fundo do Rio Beberibe. 33
Tabela 2 – Pontos amostrados no Rio Beberibe com as suas respectiva coordenada geográficas..... 49
Tabela 3 – Condições analíticas para a quantificação dos elementos químicos por FAAS..... 51
Tabela 4 – Parâmetros específicos para a quantificação de elementos químicos por EDXRF. 59
Tabela 5 – Categorias para fator de enriquecimento. 63
Tabela 6 – Classificação do Índice de Geoacumulação. 64
Tabela 7 – Critérios estabelecidos pelas agências Ambientais internacionais. 65
Tabela 8 – Concentrações obtidas após a lixiviação com HCl 0,5 M. 67
Tabela 9 – Concentrações totais obtidas e incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1646a analisado por EDXRF. Valores de Número E_n. 68
Tabela 10 – Comparação entre as concentrações médias, medianas, máximas e mínimas dos metais para a lixívia e os teores totais quantificados por EDXRF. 69
Tabela 11 – Concentrações dos elementos químicos em mg kg^{-1} dos sedimentos de fundo dos rios Beberibe, Timbó, Botafogo e Paratibe. 83

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

APA	Área de proteção ambiental
AAS	*Atomic Absorption Spectrometer* (Espectrometria de Absorção Atômica)
ATSDR	Agency for Toxic Substance and Disease Registry
BE	Rio Beberibe
CETESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco
CMT	Manganês Tricarbonil Metilciclopentadienil
CRS	*Constant Rate of Supply model* (modelo de taxa de constante de suprimento)
CIC	*Constant Initial Concentration model* (modelo de concentração inicial constante)
ERM	*Effects Range Median* (Intervalo de efeitos mediano)
ERL	*Effects Range Low* (Intervalo de efeitos baixo)
FAAS	*Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
FIDEM	Agência Estadual de Planejamento e Pesquisa de Pernambuco
GFAAS	*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite)
GL1	Grupo de pequenos rios litorâneos
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISQG	*Interim Sediment Quality Guidelines* (Guia Interino da Qualidade de Sedimentos)
PVC	Cloreto de polivinila
pH	potencial hidrogeniônico
PEL	*Probable Effect Level* (Nível de efeito provável)
WHO	*World Health Organization*
MMT	Manganês tricarbonil metilciclopentadienil
Nox	Número de Oxidação
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
TEL	*Toxic Effect Level* (Nível de Efeito Tóxico)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS 21

3 ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DO RIO BEBERIBE E SUA BACIA HIDROGRÁFICA 22

3.1 CLIMA 24

3.2 VEGETAÇÃO 25

3.3 ASPECTOS GEOLOGICOS 26

3.3.1 Formação Beberibe 27

3.3.2 Formação Barreiras 30

3.3.3 Sedimentos Quaternários 31

4 ESTADO DA ARTE: GEOQUÍMICA APLICADA À BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BEBERIBE 32

4.1 IMPORTANCIA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO 35

4.2 COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS 37

4.2.1 Aluminio 38

4.2.2 Ferro 38

4.2.3 Manganês 39

4.2.4 Arsênio 39

4.2.5 Cádmio 40

4.2.6 Cobre 41

4.2.7 Chumbo 41

4.2.8 Cromo 42

4.2.9 Níquel 43

4.2.10 ZINCO 43

4.3 GEOCRONOLOGIA DOS SEDIMENTOS RECENTES COM ^{210}Pb 44

5 HIPÓTESE DE TRABALHO 46

6 MATERIAL E MÉTODOS 47

6.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 47
6.2 PREPARAÇÃO QUÍMICA 49
6.3 ANÁLISES QUÍMICAS 50
6.4 DETERMINAÇÃO DE MATERIA ORGÂNICA E CARBONATOS TOTAIS ... 52
6.5 ANÁLISE GRANULOMETRICA 53
6.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE ATIVIDADE ativ e GEOCRONOLOGIA POR ^{210}Pb EM PERFIS SEDIMENTARES 55
6.7 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS METAIS NO RIO BEBERIBE 58
6.8 CONTROLE DA QUALIDADE DAS ANÁLISES GEOQUÍMICAS 60
6.9 ANÁLISE DOS RESULTADOS 60
6.9.1 Pronta disponibilidade de metais 61
6.9.2 Granulometria **61**
6.9.3 Avaliação de contaminação de sedimento com metais **61**
6.9.4 Análise multivariada (somente diagnóstico recente **64**
6.9.5 Efeitos adversos para comunidade aquática. **64**
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO **66**
7.1 QUALIDADE DOS PROCEDIMENTOS ANALITICOS 66
7.1.1 Espetrometria de absorção atômica com chama (AAS E GFAAS) 66
7.1.2 EDXRF **67**
7.2 PRONTA DISPONIBILIDADE DE METAIS 68
7.2.1 Sedimentos de fundo superficiais **68**
7.2.2 Perfis sedimentares **70**
7.3 DIAGNÓSTICO RECENTE DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BEBERIBE 73
7.3.1 Avaliação de contaminação ambiental **84**
7.3.2 Análise multivariada **87**
7.3.3 Granulometria **89**

7.3.4 Impactos sobre a comunidade aquática 90

7.4 DIAGNÓSTICO HISTÓRICO A PARTIR DE PERFIS SEDIMENTARES 93

7.4.1 Testemunho 1 (Rio Pacas)..... 93

7.4.2 Testemunho 2 (Curtume)..... 96

7.4.3 Testemunho 3 (EAMPE)..... 99

7.4.4 Granulometria..... 102

7.4.5 Avaliação da contaminação ambiental 104

7.4.5.1 Testemunho 1 (Rio Pacas)..... 104

7.4.5.2. Testemunho 2 (Curtume) 105

7.4.5.3. Testemunho 3 (EAMPE)..... 107

7.4.6 Impactos sobre a comunidade aquática 109

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS 114

9 RECOMENDAÇÕES PARA POLÍTICA AMBIENTAL DA BACIA DO RIO BEBERIBE..... 116

REFERÊNCIAS..... 117

APÊNDICE A - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA ÁGUA SUPERFICIAL DOS PONTOS DE COLETAS DE AMOSTRA DE SEDIMENTOS..... 129

APENDICE B - RESULTADOS DA ANÁLISE GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E CARBONATOS (CO_3) DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ÁREA ESTUDADA..... 130

APÊNDICE C – GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA 131

APÊNDICE D - GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA 132

APÊNDICE E - GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA 133

APÊNDICE F - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS, EM SEDIMENTOS DE FUNDO DETERMINADOS POR EDXRF 134

APÊNDICE G - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF 135

APÊNDICE H - CONCENTRAÇÕES DE TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF 136

APÊNDICE I - CONCENTRAÇÕES DE TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF 137

1 INTRODUÇÃO

O Rio Beberibe é classificado no grupo GL1 de pequenas bacias litorâneas (CPRH, 2015). As águas do Beberibe são utilizadas para o abastecimento público desde meados do século XIX, constituindo-se, anteriormente, na principal fonte das cidades de Recife e Olinda (CAMPOS, 2003). Infelizmente, suas águas também são utilizadas para a recepção de efluentes domésticos e industriais, principalmente após a década de 1970, em que foi observado um crescente número de assentamentos precários no médio e baixo curso do rio. Instalada nas encostas e margens, a população local contribui para a contaminação de suas águas e aumento de doenças de veiculação hídrica devido à falta de saneamento básico (VAINSENCHER, 2008).

É evidente a pressão antropogênica sofrida pelo rio Beberibe, em que as principais atividades industriais ao longo de sua bacia abrangem produtos alimentícios, químicos e farmacêutico-veterinários, bebidas, papel/papelão, metalurgia, perfumes, sabões, velas e corantes (CPRH, 2015). No passado, houve o curtume em Peixinhos (entre 1919 e 1976) e o curtume na Campina do Barreto (funcionou até o início da década de 1980); uma refinaria de açúcar (1895-1897), que depois foi convertida em uma indústria têxtil (contribuindo potencialmente com Ti e Pb), denominada Tacaruna (1925-1982) e uma cervejaria, que funcionou no período de 1969-2005.

Além dessas atividades industriais, existem, ainda, fontes atmosféricas características de grandes centros urbanos; um lixão, que pode conter elementos químicos tóxicos como Cr, Ni, Se e Cd (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000), localizado em Aguazinha no Município de Olinda. Cabe destacar que este lixão está instalado sobre as antigas cavas da extração de fosfato do fosforito uranífero (fonte geogênica potencial detentora de P, U, ETR, F e Zn), utilizado para a produção de fertilizantes até a década de 1970. Obras de engenharia também contribuíram para aumentar esses impactos, o rio obteve outra foz, com a construção dos cais do terminal açucareiro e de fertilizantes no porto do Recife.

Assim, espera-se que a pressão antropogênica e eventos naturais como precipitação, enchentes e mudanças de curso, por exemplo, sejam registrados nos sedimentos de fundo, principalmente ao considerar colunas sedimentares amostradas ao longo do Rio Beberibe. Os elementos químicos estocados nas camadas, quando associados à geocronologia recente, podem auxiliar na reconstrução histórica, assim

como os sedimentos de fundo superficiais são empregados para o diagnóstico recente. Amostras de sedimentos não mostram somente a qualidade atual, mas também sua composição ao longo do tempo. Assim, um perfil vertical de sedimento, com diferentes profundidades é capaz de revelar as mudanças históricas ocorridas no ecossistema devido ao acúmulo de metais (SHINE, et al., 1995).

Contudo, uma das grandes dificuldades em estudos ambientais com sedimentos é a definição do método de tratamento químico. Nas digestões totais, utilizam-se de misturas dos ácidos HCl, HNO_3 e HF, essas misturas são capazes de colocar em solução os elementos químicos que estão fortemente associados à todas as fases ou frações geoquímicas (FISZMAN et al., 1984; SASTRE et al., 2002).

Recentemente, as técnicas utilizando digestões seletivas têm sido aplicadas com bastante frequência em estudos geoquímicos para a solubilização de amostras de sedimentos, empregando H_2O_2/HNO_3 diluído; HCl: 0,5 M ou 0,1 M; NaOH, 0,1 M e $HClO_4$, dentre outros. Essas misturas têm a capacidade de retirar dos sedimentos as frações lábeis dos elementos químicos (SUTHERLAND et al 2000) A metodologia de digestão parcial (HCl, 0,1M e HCl 0,5M) mostrou-se bastante eficiente na extração de metais em sedimentos das frações facilmente disponíveis (FISZMAN et al., 1984). Entretanto, HCl 0,5M é bastante eficaz na extração de metais das fases lábeis, pois dependendo da espécie química pode incluir as de maior toxicidade (SUTHERLAND, 2002).

Outro fator de relevância é a escolha da técnica analítica, pois o nível de sensibilidade pode aumentar bastante ao optar-se pelo uso de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite ou Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente. Todavia, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama pode ser aplicável dependendo do nível de contaminação dos sedimentos. De certo modo, é importante ressaltar que as concentrações totais determinadas por técnicas não destrutivas como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia favorecem os estudos ambientais por proporcionar uma gama de elementos químicos para a aplicação de técnicas estatísticas e cálculos geoquímicos como o fator de enriquecimento e o índice de geoacumulação.

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a distribuição recente e histórica de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos superficiais e de colunas sedimentares do Rio Beberibe, Pernambuco, permitindo a identificação da(s) possível(is) fonte(s) de contaminação e avaliação do seu grau de vulnerabilidade.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Avaliar a pronta disponibilidade metais por meio da aplicação do método de lixívia e os teores totais dos elementos químicos;
- Realizar o diagnóstico recente da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe quanto à avaliação da contaminação ambiental, às fontes de elementos químicos para os sedimentos de fundo superficiais, granulometria e impactos sobre a comunidade aquática
- Determinar a idade para diagnóstico histórico das concentrações de elementos químicos em perfis sedimentares por meio da geocronologia por ^{210}Pb;
- Realizar o diagnóstico histórico por meio da determinação de elementos químicos em camadas de perfis sedimentares, avaliando-se a contaminação ambiental e os impactos prováveis sobre a comunidade aquática.

3 ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DO RIO BEBERIBE E SUA BACIA HIDROGRÁFICA

O Rio Beberibe nasce de um pequeno olho d'água nas matas dos antigos engenhos Timbó e Massiape, numa localidade denominada Cabeça de Cavalo no Município de Camaragibe. À jusante, a nascente recebe as águas dos rios: Araçá (Figura 1) e Pacas (Figura 2), considerados suas principais nascentes. Após essa confluência, é denominado Rio Beberibe. De sua nascente até sua desembocadura no Oceano Atlântico, este rio possui 19 km de extensão, sendo que aproximadamente 12 km estão inseridos na Área de Proteção Ambiental - APA Aldeia-Beberibe. Sua Bacia hidrográfica mede 81 km^2, englobando os municípios de Camaragibe, Paulista, Recife e Olinda.

Figura 1 - Nascente do Rio Beberibe (Riacho Araçá) Condomínio Sete Casuarinas Aldeia Camaragibe (Ponto de Amostragem BE-01)

Fonte: O Autor (2020)

Em seu curso, o rio recebia as águas dos afluentes Pimenteiras, Secca, Marmajudo, Dois unidos, Água Fria, Assador de Varas, ou Chã de Piabas, Beringué ou Rocador, Quimbuca, Tapa D'água ou Coelhas, Lava Tripas, Beberibe Mirim ou Morno, Canal Vasco da Gama e o Canal da Malária. Devido ao desmatamento e alguns aterros irregulares para a construção de casas em sua margem, parte desses afluentes deixaram de existir.

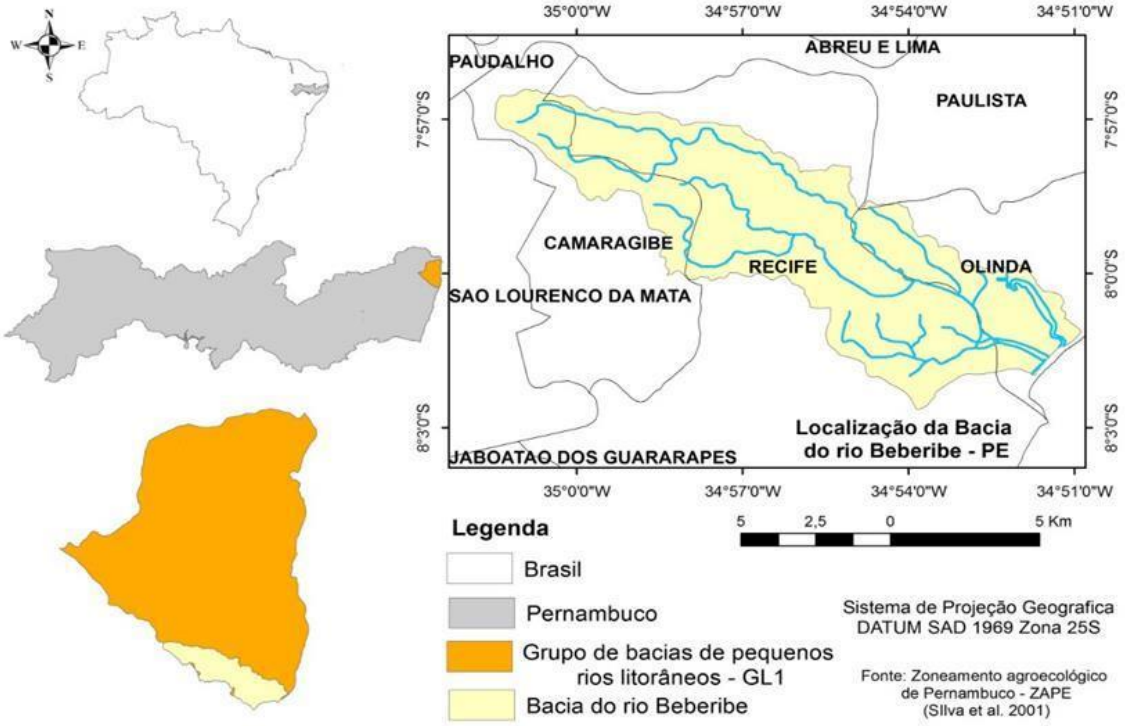
Figura 2 - Nascente do Rio Beberibe (Rio do Toco). Continuação do Rio das Pacas Aldeia Camaragibe (Ponto de Amostragem BE-02)

Fonte: O Autor (2020)

Atualmente, têm-se como afluentes pela margem direita o rio Morno com 10,5 km, que recebe as águas do rio dos Macacos com 8,73 km e o canal Vasco da Gama ou canal do Arruda com 13,35 km; pela margem esquerda, nas proximidades do lixão, encontra-se o riacho Lava Tripas com extensão de 3,46 km no bairro de Aguazinha, Olinda, também conhecido como Córrego do Abacaxi, e o Canal da Malária com 4,3 km, que nasce no Bairro Fosforita e chega ao Beberibe nas proximidades da ilha do Maruim (GÓES, 2009). O rio em seu baixo curso corre retilíneo na direção leste, mas tendo em vista sua fraca competência não consegue desaguar no mar e faz uma forte inflexão de 90º para o sul, margeando o “Istmo de Olinda”, um cordão arenoso formado por ação de ondas marinhas, ao encontrar o rio Capibaribe desemboca no oceano Atlântico em foz conjunta (CAMPOS, 2008).

A Bacia do Rio Beberibe encontra-se inserida totalmente na Região Metropolitana do Recife, pertencente ao grupo GL-1, que está localizado no litoral Norte do Estado de Pernambuco, entre 7º 35’ 12” e 8º 03’ 48” de latitude Sul e 34º 48’ 46” e 35º 11’ 33” de longitude Oeste (Figura 3). A Bacia Hidrográfica do Beberibe envolve parte dos municípios de Recife 65,51%, Olinda 21,28%, Camaragibe 14,21%, e Paulista 0,16% (VAINSENCHER, 2008).

Figura 3 – Mapa de localização da bacia do Rio Beberibe.

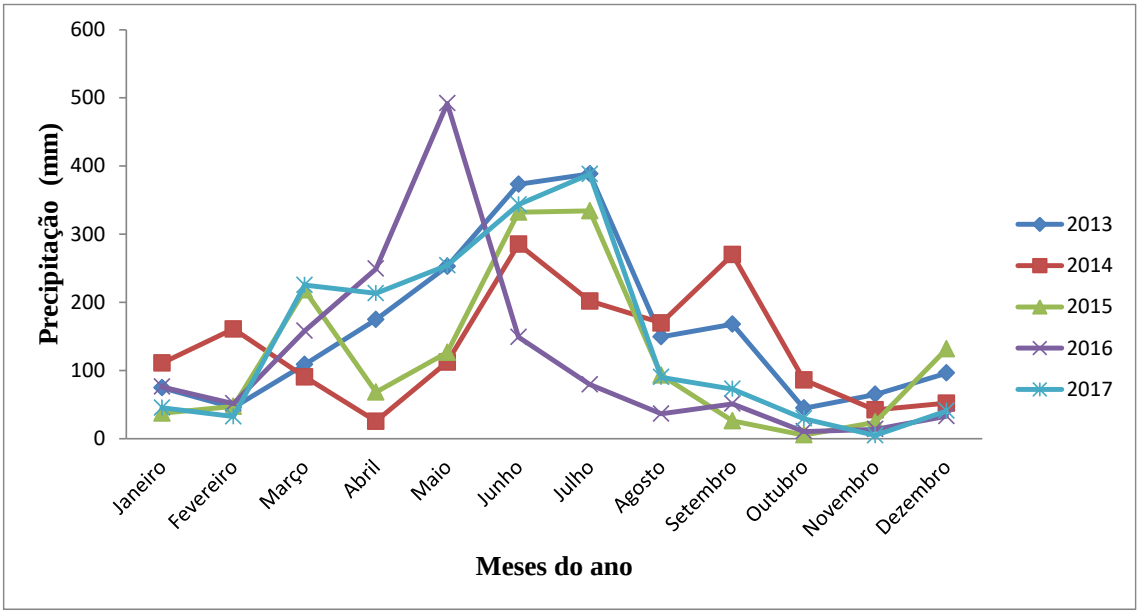


Fonte: Silva et al. (2001).

3.1 CLIMA

O clima predominante na Bacia do rio Beberibe é o As', segundo classificação de Köppen, clima quente e úmido, com chuvas de inverno antecipadas no outono, com temperatura média anual de 26º C e pluviosidade média de 1.763mm ano^{-1} (MENDONÇA; DANNI-OLIVEIRA, 2007). Na Figura 4 estão apresentadas as precipitações médias dos últimos cinco anos.

Figura 4 – Precipitação dos últimos cinco anos na Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe



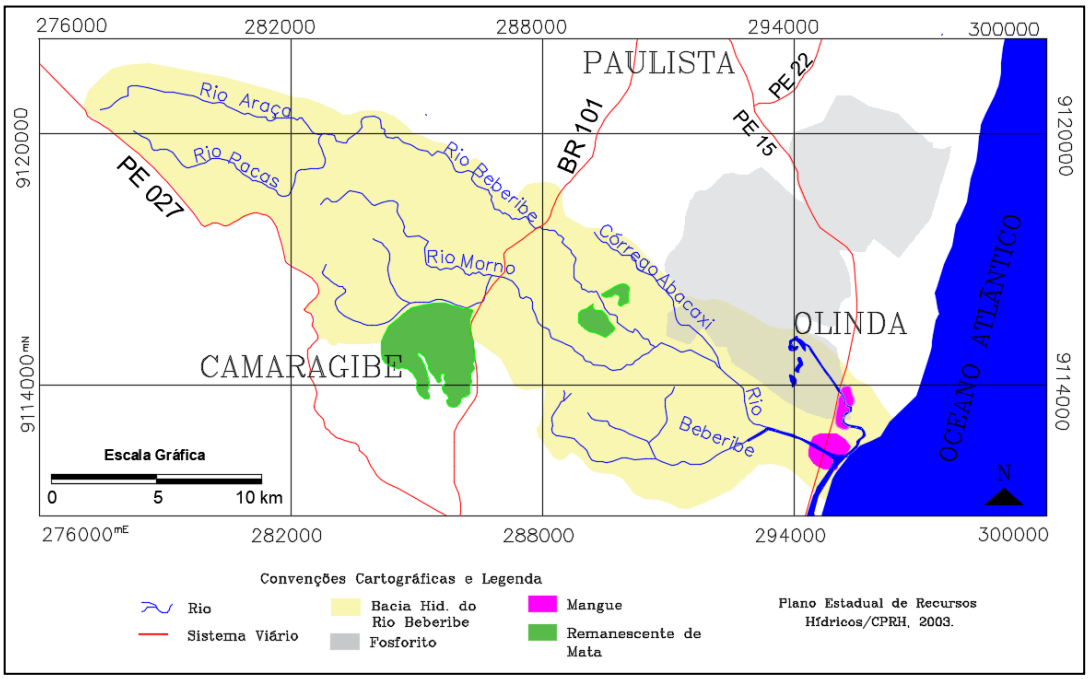
Fonte: Estação de monitoramento da agência Pernambucana de águas e climas (APAC) posto 30 Várzea, Recife PE (www.apac.pe.gov.br)

3.2 VEGETAÇÃO

A cobertura vegetal apresenta duas porções bem distintas, no alto Beberibe por possuir uma baixa densidade populacional, encontra-se ainda resquícios da floresta exuberante que existia no passado e cobria toda bacia. No médio e baixo Beberibe, a vegetação se tornou mais escassa, devido ao processo de ocupação urbana ali existente. Atualmente, as principais formações florestais nas áreas marginais da bacia correspondem às matas densas, capoeiras, capoeirinha, vegetação hidrófila e de manguezais (CAMPOS, 2003; FIDEM, 1979).

A Bacia do Rio Beberibe possui três reservas ecológicas: o Parque Estadual de Dois Irmãos com 338,67 ha, a Mata de Dois Unidos com 34,72 ha, ambas localizadas no Município do Recife, e a Mata de Passarinho com 13,36 ha no Município de Olinda. No baixo Beberibe, próximo à desembocadura, predominam os manguezais, vegetação típica de ambiente estuarino ou de água salobra. Trata-se de um ecossistema complexo e de grande importância ambiental por funcionar como berçário de muitas espécies marinhas, contudo, essas áreas têm sofrido a ação contínua nos últimos anos com aterros, corte de madeira e expansão das margens. Como exemplo, pode-se citar a construção Complexo de Salgadinho no baixo Beberibe, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as suas respectivas coberturas vegetais.



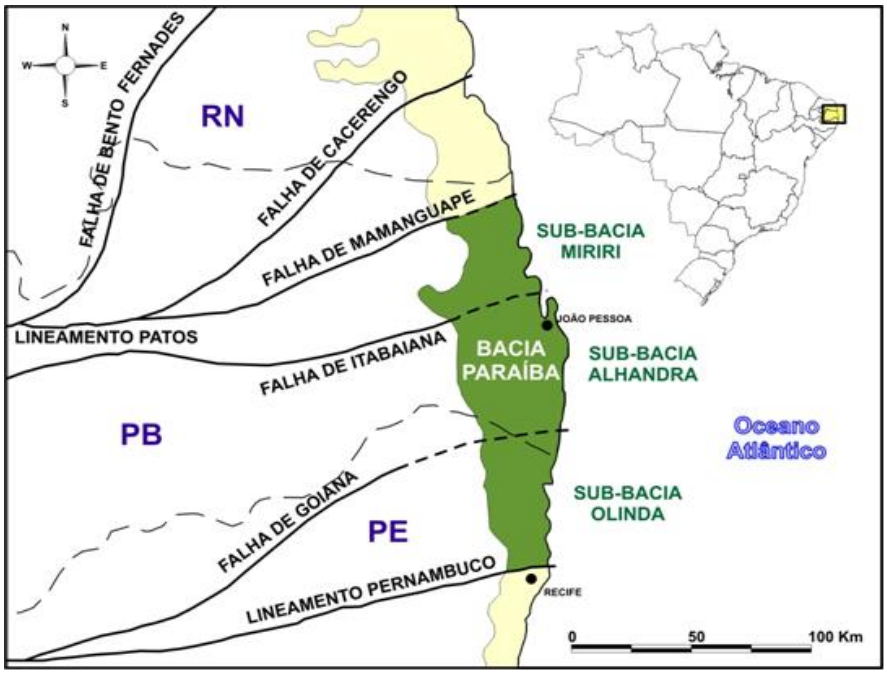
Fonte: O autor (2020); CPRH (2003); Delimitação da área do fosforito originalmente feita por Saad (1974).

3.3 ASPECTOS GEOLÓGICOS

A faixa costeira ao norte do Recife encontra-se, geologicamente, na Sub bacia Olinda, segmento sul da Bacia da Paraíba, limitada a Sul pelo Lineamento Pernambuco e a Norte pela Falha de Goiana (Figura 6).

As unidades geológicas encontradas na área deste estudo condicionam três conjuntos morfogenéticos, como o Tabuleiro, a Planície dissecada pelos rios e a Faixa litorânea construida pela ação do mar. Três unidades ocorrem no trajeto do rio Beberibe: A Formação Beberibe, a Formação Barreiras e os Depósitos Quaternários (Figura 7). O mapa geológico simplificado encontra-se na Figura 8.

Figura 6 – Mapa da Sub Bacia Sedimentar de Olinda.



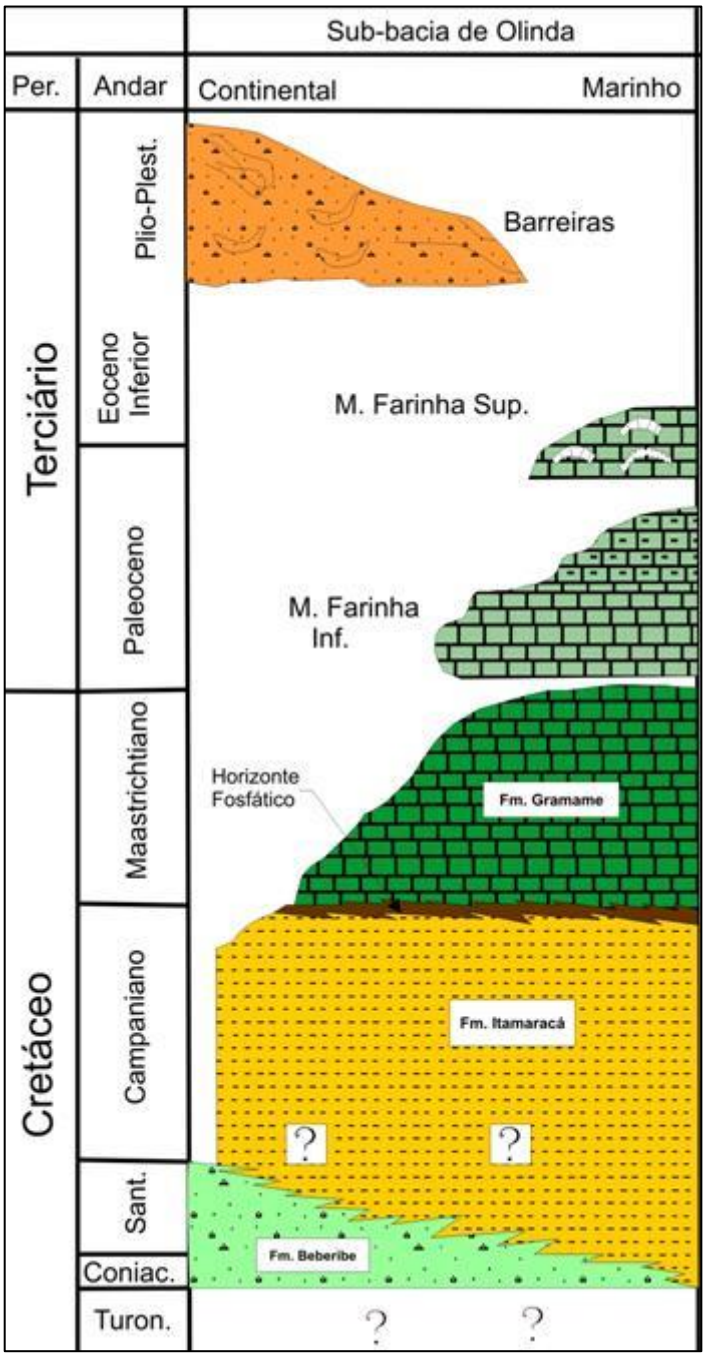
Fonte: Souza (2006).

3.3.1 Formação Beberibe

A Formação Beberibe, que inicia o pacote sedimentar da Bacia da Paraíba, está assentada discordantemente sobre o embasamento cristalino devido a uma discordância erosiva e apresenta idade santoniana (85-83 Ma), formados por arenitos quartzosos, grossos a conglomerático, geralmente, não fossilífero, intercalados a depósitos mais finos (planície aluvial). Estes arenitos apresentam caráter dominantemente terrígeno e continental, representada por um depósito fluvial com espessura superior a 300 m, dominado por fácies de canais entrelaçados (*braided*) e de alta energia (SOUZA, 2006).

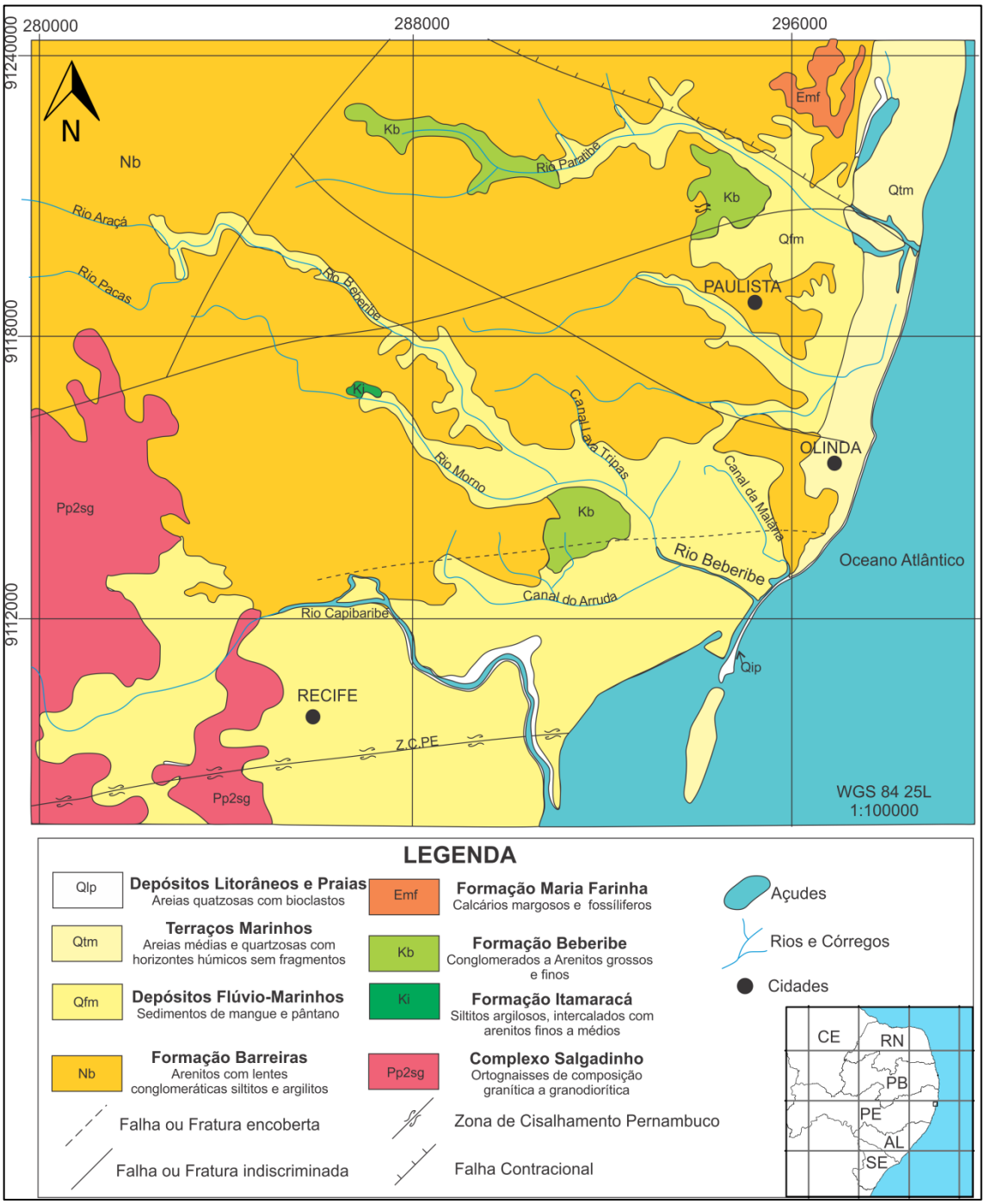
Esta sequência localmente pode encontrar-se litificada e gradando lateralmente para um arenito com granulação média a fina, refletindo domínio de fácies flúvio-lagunar a flúvio-deltaica. Mais para o litoral, o sistema deposicional desta formação se torna plataforma rasa a costeira. Os leitos conglomeráticos basais, presentes nos baixios, podem corresponder a depósitos de leques aluviais associados (MABESOONE; ALHEIROS, 1988). Os arenitos da Formação Beberibe mostram-se em espessos pacotes monótonos, maciços e estéreis.

Figura 7 - Coluna estratigráfica da Sub Bacia Olinda.



Fonte: Souza (2006).

Figura 8 - Mapa geológico da borda sul da Bacia Sedimentar Paraíba.



Fonte: Valença e Souza (2017).

Litologicamente, a unidade é constituída de sedimentos clásticos grossos a finos, mal selecionados, friáveis, com coloração variando de cinza a creme amarelada, dominantemente areníticos, com eventuais leitos de conglomerados na base e níveis sílticos-argilosos intercalados com os arenitos finos, no topo.

3.3.2 Formação Barreiras

A Formação Barreiras é constituída por sedimentos areno-argilosos não consolidados, de origem continental, dispostos discordantemente sobre as formações mais antigas como o embasamento cristalino e a Formação Beberibe (na região do Bairro de Passarinho, Olinda). A Formação Barreiras, de idade Mioceno (23 - 5 Ma) (ROSSETI et al., 2011; ROSSETI et al., 2013; BEZERRA et al., 2014) é a mais extensa dentre as unidades geológicas que ocorrem em toda a extensão oeste, encontrando-se confinada do lado oeste pelos tabuleiros de Aldeia e na parte central da área pelos morros dissecados. É constituída por depósitos arenosos de fácies fluvial entrelaçada de alta energia, recobertos por uma sequência de camadas alternadas de sedimentos arenosos e argilosos, gerados em enxurradas sucessivas (fluxo de detritos), bem preservados nos morros da zona norte do Recife (ALHEIROS, 1997). Apresenta três fácies distintas, apresentando, de oeste para leste, a seguinte ordem de ocorrência:

- fácies de leques aluviais coalescentes, que ocorrem na porção oeste da área estudada, cujos depósitos dessa fácies estão constituídos por arenitos conglomeráticos com seixos de quartzo e blocos de laterita, nos quais intercalam-se camadas síltico-argilosas;

- fácies fluvial entrelaçada ou anastomosada, a de maior extensão na área estudada, composta por depósitos de granulometria variada, apresentando cascalhos e areias grosseiras a finas, intercaladas com microclásticos sob a forma de camadas e lentes de argila/silte,

- fácies flúvio-lagunar, de localização mais oriental, ocorre na porção mediana de Recife e apresenta em sua constituição areias quartzo-feldspáticas claras, incoerentes, de granulação fina a média, intercaladas, a argila cinza-esverdeada e matéria orgânica.

O relevo elaborado à custa dos sedimentos da Formação Barreiras está constituído por tabuleiros, cuja altitude varia de 40 a 50 metros próximos à planície costeira até mais de 160 metros na porção oeste da área. Tabuleiros são relevos de topo plano, entrecortados por vales estreitos e profundos, cujas vertentes apresentam declividade alta (> 30 %) na maior parte da área objeto do estudo, ocorrendo declividades média (15 a 30%) e baixa (< 15%).

3.3.3 Sedimentos Quaternários

Os sedimentos recentes abrangem depósitos fluviais, depósitos de brejos e pântanos, depósitos de mangue, depósitos de praia atual, os terraços marinhos pleistocênicos e holocênicos e os recifes. São constituídos por sedimentos Quaternários de origem marinha, fluvial ou mista, correlacionados com as oscilações do nível do mar ocorridas ao longo desse período geológico. Esses sedimentos, em sua maior parte, integram a feição geomorfológica denominada planície costeira, segmento litorâneo onde se concentram a ocupação urbana e as taxas mais elevadas de crescimento demográfico da área. Os depósitos aluviais são compostos de areias, cascalhos e argilas, de origem continental, transportados pelos rios e depositados ao longo do canal fluvial. Areias grossas e cascalhos dominam nos depósitos de canal e areias finas a argilas, nas planícies de inundação, particularmente em alças de meandros abandonadas (ALHEIROS, 1998).

Os depósitos de brejos e pântanos atuais ocupam áreas topograficamente deprimidas da planície flúvio-lagunar (ALHEIROS, 1998), situadas na porção interna dos estuários, à montante dos manguezais, apresentando-se, em geral, recobertas por uma vegetação densa, própria de áreas litorâneas permanentemente encharcadas. A forte predominância, nessas áreas, de água doce (dos rios) sobre água salgada (das marés) gera um ambiente diverso daquele do manguezal com flora e fauna características.

Os materiais característicos dos depósitos em análise são areia, argila, matéria orgânica e grande quantidade de fragmentos de vegetais. As ocorrências mais significativas desses depósitos, no Litoral Norte, estão assim distribuídas, por ordem decrescente de extensão:

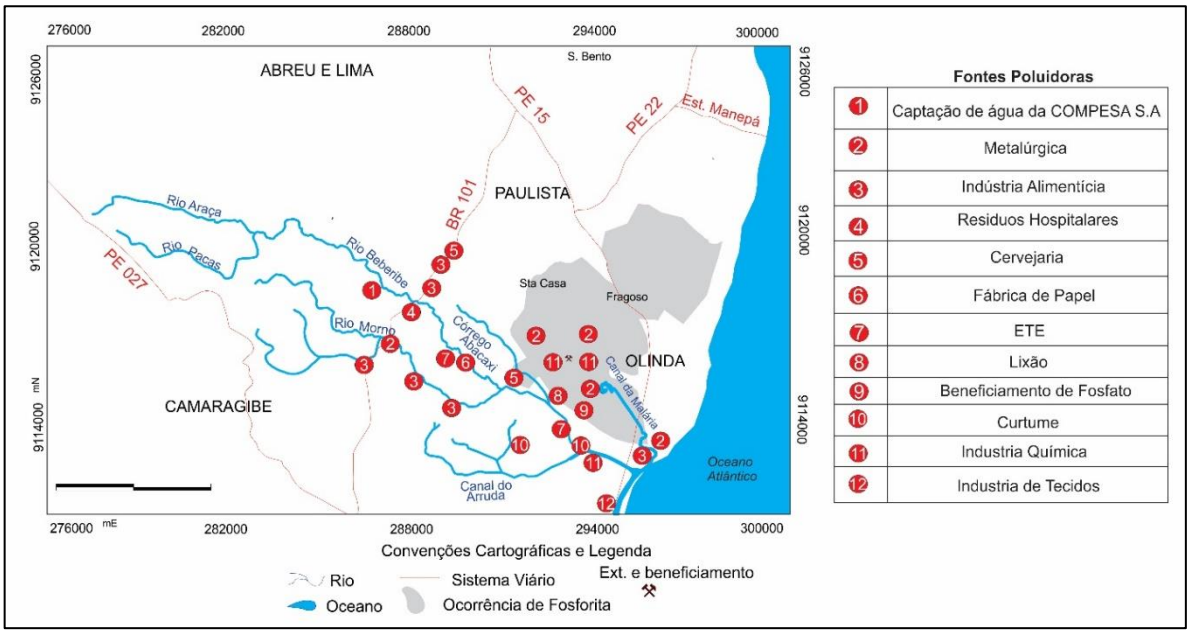
Os depósitos de mangue atuais ocorrem nas áreas sujeitas à ação das marés. São característicos de ambientes estuarinos tropicais, em que a salinidade elevada do solo e o substrato lamoso resultante da sedimentação flúvio-marinha propiciam o desenvolvimento da vegetação de mangue. Os depósitos de mangue são próprios de estuários afogados, estando, portanto, associados a fases de transgressão marinha. Os sedimentos depositados nesses ambientes estão constituídos por materiais siltico-argilosos com grande quantidade de matéria orgânica evidenciada pela coloração escura.

4 ESTADO DA ARTE: GEOQUÍMICA APLICADA À BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BEBERIBE

O levantamento bibliográfico da área de estudo foi realizado com o objetivo de identificar as potenciais fontes responsáveis pela presença destes elementos químicos. Adicionalmente, foi realizado um levantamento dos trabalhos anteriores, abordando a geoquímica na área estudada. O presente trabalho acrescentou aos estudos no rio Beberibe, a ampliação da área de pesquisa, estendendo-se por todo o rio e afluentes, além de introduzir a geocronologia, técnica que permite determinar as idades dos sedimentos e associá-las as possíveis fontes contaminantes.

Na Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe, mesmo com duas estações de tratamento de esgotos, o rio é o destino dos resíduos produzidos pela população, assim como pode ser utilizado para a liberação de resíduos industriais devido às atividades presentes (Figura 9). Há também a liberação de resíduos hospitalares após tratamento em estação específica (Figura 9).

Figura 9 - Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe com as principais fontes antropogênicas e potenciais elementos químicos relacionados



Fonte: O autor (2020). Modificado de CPRH (2003) e Saad (1974).

A Indústria de papel e celulose na bacia do Rio Beberibe iniciou suas atividades em 1951, mantendo-se em atividade até 1996, quando foi decretada sua falência. Por

45 anos, o Rio Beberibe recebeu os resíduos sem nenhum tratamento prévio, esta fonte era responsável por uma carga de resíduos orgânicos e inorgânicos lançados diariamente no rio sem o devido tratamento, segundo Jesus et al. (2004). Este tipo de atividade industrial trás em seus efluentes uma quantidade considerável de metais (Tabela 1).

Tabela 1 – Possíveis fontes de elementos químicos para o sedimento de fundo do Rio Beberibe.

Fonte		Elemento químico	Referência
Geogênica	Fosforita	P, U, ETR, F, Zn, Al, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Pb e Cd.	Menor,1977.
Antropogênica	Indústria de bebidas	Cu	CCME, 1999b; LEE, 2005; FOREGS, 2006.
	Esgoto *in natura*	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e As	Lee, 2005; Ospar, 2004; Foregs, 2006
	Lixão	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e As	LEE, 2005; FOREGS, 2006; CCME, 1999ª.
	Indústria têxtil	Cu, Zn e As	Hhs, 1994; Medeiros, 2012.
	Indústrias químicas	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e As	Lee, 2005; Foregs, 2006.
	Curtume	Cu, Cr	LEE, 2005; DHSS, 2015; CCME, 1999c.
	Fabricação de plásticos	Cd Zn, Pb	Hhs, 1994; Medeiros, 2012.
	Tintas e pigmentos	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e As	Hhs, 1994; Medeiros, 2012.
	Indústria de celulose	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e As	Hhs, 1994; Medeiros, 2012.
	Portos	Cu, Pb, Cu, Cr, Cd, Ni, Zn	Lacerda, 1983.
	Metalurgia	Cu, Pb, Cr, Cd, Ni, Zn	Ccme, 1999; Lee, 2005; Epa, 2017.
	Uso médico	Al, Cu, Zn	Hhs, 1994; Medeiros, 2012.

Fonte: O Autor (2020)

Outra fonte com grande potencial poluidor na bacia do Rio Beberibe é um lixão, que iniciou suas atividades no início da década de 1980, instalado numa antiga cava de extração de fosforito, localizada no Bairro de Aguazinha no Município de Olinda. A

decomposição dos resíduos sólidos sob a influência de agentes naturais (chuva e microrganismos) traz dois grandes inconvenientes: a produção de gás no aterro e o chorume, dois vetores da poluição do lixo. O chorume é um líquido escuro produzido pela percolação de líquidos durante a decomposição do lixo, possuindo carga poluidora muitas vezes maior que o esgoto doméstico, principalmente em termos de nutrientes (RITA, 2000). Sua composição é bastante variável e tem o tempo como principal fator modificador de sua composição química (BAHÉ, 2008), em que os principais elementos químicos associados encontram-se na Tabela 1.

A Bacia do Rio Beberibe principalmente em seu médio e baixo curso, possui diversas empresas no ramo da metalurgia, indústrias químicas, indústria de bebidas, curtumes, indústria têxtil, tintas, de plásticos e atividades portuárias, operando com fertilizantes, minérios e derivados de petróleo. Muitas dessas fontes potenciais de poluição do rio permanecem em atividade, outras desativadas, mas que no passado contribuíram com a poluição existente hoje no Rio Beberibe (Tabela 1).

Dentre os trabalhos científicos realizados na bacia do rio Beberibe, a grande maioria está relacionada aos aspectos sociais e urbanísticos. Do ponto de vista de Química Ambiental, Mélo (2014) estudou a bioacumulação de elementos químicos essenciais (Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn) e traços associados por moluscos adultos das espécies *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea* de manguezal urbano localizado às margens do Parque Memorial Arcoverde. Dentre os manguezais estudados de Pernambuco, este estudo revelou que o do Rio Beberibe foi o mais poluído de acordo com os níveis de P, Cu e Zn determinados nos animais.

Lyra (2016) estudou os elementos químicos Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U e Zn nos solos desse mesmo manguezal, encontrando regiões anômalas quanto à distribuição dos elementos químicos Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn. Quanto ao material em suspensão, Lyra (2016) também revelou que as águas do rio Beberibe transportam quantidade apreciáveis de Al, Ti e Zn até o local próximo a sua foz. Vale ressaltar a possível influência marinha nesse ecossistema observada a partir das concentrações de elementos químicos como K, Ca e Sr (LYRA, 2016). No trabalho realizado por Lyra (2016), foram utilizadas as técnicas de EDX, AAS e ICPMS para as matrizes solo e sedimento em suspensão, enquanto Mélo (2014) empregou a digestão total e AAS para a análise química.

Ainda no manguezal impactado do Espaço Ciência em Olinda, Santos (2016) estudou a distribuição dos elementos químicos Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, P, S e Zn nos

tecidos moles da espécie *Littoraria angulifera*, partir da Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Comparando-se os resultados com os animais de manguezal menos impactado localizado no município de Rio Formoso, Estado de Pernambuco. Cu, Fe e Zn foram acumulados nas gônadas, glândulas digestivas e demais órgãos e tecidos dos animais que viviam no Espaço Ciência, apresentando quantidades até 20 vezes superiores quando comparadas com os resultados dos animais de Rio Formoso.

4.1 IMPORTANCIA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO

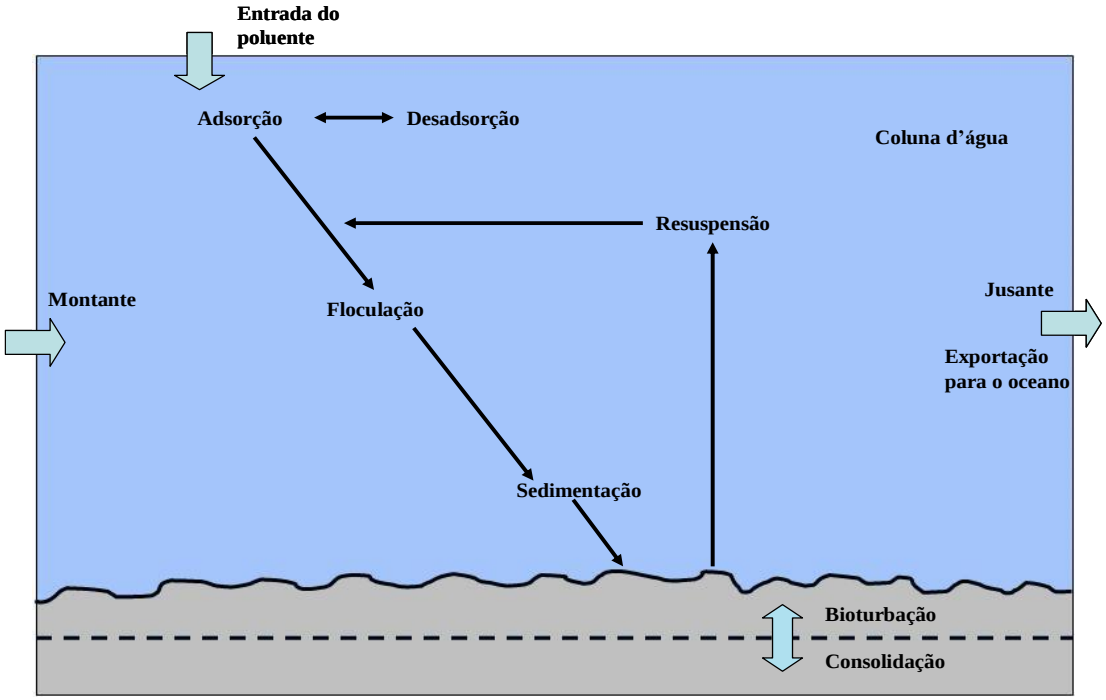
Dada a capacidade de acumulação e remobilização de contaminantes, os sedimentos desempenham um papel fundamental em ecossistemas aquáticos (ANTUNES, 2008). Sua origem está relacionada com o ciclo de transformação das rochas, começando pelos intemperismos físico, químico e biológico. Os produtos gerados pelo intemperismo estão sujeitos a outros processos, como a erosão, o transporte (físico ou em solução) e a sedimentação (ou precipitação química). Os sedimentos formados são caracterizados como partículas de materiais pouco espessos ou como materiais (fases minerais ou amorfas) de precipitação química. Desse modo, sedimentos podem ser definidos como o produto do intemperismo de rochas e solos ou da decomposição de animais, que cobrem o fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos.

Sedimentos de fundo superficial normalmente são constituídos de uma mistura de materiais orgânicos tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como carbonatos, óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfetos e fosfatos (BAIRD, 2002). Por outro lado, a proporção existente entre minerais e matéria orgânica na constituição dos sedimentos varia bastante de um local para outro (SOLOMONS, 1998; MANAHAN, 2005).

Estima-se que menos de 0,1% dos contaminantes estão na fase aquosa, e mais de 99,9% estão armazenados no solo e sedimentos, dependendo de mudanças nas condições ambientais, como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes podem ocasionar a remobilização destes (SOARES et al., 1999; HORTELANI et al., 2008).

O contaminante ou poluente pode entrar no estuário por rota pontual ou difusa, e seu comportamento é controlado pela hidrodinâmica do rio com o oceano sob influência das marés, este se distribui nas duas fases, dissolvida e a particulada, dependendo das condições ambientais (Figura 10). O movimento da água num estuário é influenciado pelas descargas fluviais e pelas marés na fronteira oceânica. A água salgada, por ser mais densa, penetra por baixo da água doce proveniente do rio a montante. Para estuários parcialmente ou bem misturados em termos de salinidade, observa-se uma estratificação vertical, que tende a ser destruída pela turbulência gerada pela maré. Esta zona de mistura é denominada turbidez máxima e se localiza mais a jusante com o aumento do volume fluvial e a montante com a amplitude da maré isso proporciona excelentes condições para a floculação do material em suspensão e consequentemente deposição do material floculado. Por outro lado, o contato da corrente marinha com o leito do estuário pode ressuspender os sedimentos injetando-os novamente na coluna d'água (FERNANDES, 2001).

Figura 10 - Processo de deposição dos elementos químicos no ambiente.



Fonte: Modificado de Fernandes (2001).

De um modo geral, os elementos químicos estudados neste trabalho possuem grande afinidade por grupamentos orgânicos e pela fração fina (< 63μm), (LACERDA et al. 1983; BAIRD, 2002). Estão presentes ainda em solução, compõem ainda os

minerais, ou ainda estão adsorvidos a partículas inorgânicas, podendo acumular-se diretamente nos sedimentos de fundo ou entrar na cadeia alimentar através de organismos filtradores ou detritívoros. Isso lhes confere as propriedades de bioacumulação, biomagnificação e grande persistência no ambiente (WINDOW et al., 1999; EVANS et al., 2003).

Principalmente em ambientes com baixa profundidade como é observado no rio Beberibe, que alguns pontos possuem uma lâmina dˈágua variando entre 0,30 a 0,40 cm em períodos secos e úmidos respectivamente (ALBUQUERQUE et al., 2015), as trocas entre as espécies solúveis dos sedimentos de fundo e a coluna d'água pode até dobrar, devido à ação dos ventos que provoca a ressuspensão de particulados (MOZETO, 1996).

4.2 COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os metais pesados são os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem, pois, na antiguidade, grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios como subproduto da fusão da prata. Os metais podem ocorrer naturalmente no ambiente e nos seres vivos (ALVES, 2002; SALGADO, 2004), no entanto, quando em concentrações elevadas, mesmo aqueles essenciais podem produzir algum efeito adverso para as comunidades aquáticas (BONAI et al., 2009). Sua toxicidade afeta toda forma de vida, dependendo da dose e da sua forma química. Muitos dos metais são essenciais para o crescimento dos organismos, quando absorvidos em pequenas doses, pois, em altas quantidades, podem danificar os sistemas biológicos (ANJOS; SANCHES, 2001).

A toxicidade destes metais no sedimento é afetada pelo tipo de ligação existente entre os íons metálicos e as partículas que constituem os sedimentos. Quando esta ligação é fraca com o compartimento sedimentar, os metais são denominados de ambientalmente disponíveis, ou seja, estão fracamente fixados por complexação pela matéria orgânica ou por adsorção com as partículas minerais como areia, silte e argila (BONAI et al., 2009).

Uma vez lançados nos corpos d'água os metais ocorrem sob diferentes formas: ligados ao material em suspensão, dissolvidos na coluna d'água, ligados ao sedimento de fundo e dissolvido nas águas intersticial dos sedimentos (CALMANO; FORSTNER, 1983). Como a incorporação dos metais pelos organismos pode ocorrer tanto na fase

dissolvida quanto na fase particulada, deve-se considerar os processos físicos e químicos responsáveis por esta interação. Tais processos como bioturbação, adsorção, difusão e mobilização, quando associados a parâmetros como Eh, pH, salinidade e concentração de complexos orgânicos e inorgânicos, determinam a dinâmica dos metais no ambiente, principalmente com relação às trocas de metais com às fases sólidas e dissolvidas (CALMANO; FORSTNER, 1983).

Dos elementos químicos conhecidos pelo homem, 90 ocorrem naturalmente na crosta terrestre; sendo que, destes, a maioria (67) são metais. As características gerais, os usos as propriedades as principais fontes geradoras e o comportamento dos metais estudados neste trabalho serão abordados a seguir.

4.2.1 Aluminio

É o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, não ocorrendo naturalmente no seu estado fundamental Al, devido a sua reatividade. Quando combinado com flúor, é amplamente distribuído na crosta terrestre, formando a criolita (Na_2AlF_6 hexafluoraminato de sódio) em feldspatos, caulim e argilas. Sua baixa massa atômica possibilita seu uso nas linhas de transmissão (mesmo possuindo 60% da condutividade elétrica do Cu). É empregado na forma liga com Cu, Mg, Si e Mn, na construção naval e na indústria aeroespacial. É empregado ainda na construção civil, indústrias de embalagens e siderúrgicas (VAITSMAN et al, 2001). A mobilidade ambiental do Al é muita baixa. Em locais com pH inferior a 5,5, sua mobilidade aumenta, aumentando a competição entre Al^{+3} com os cátions de outros elementos químicos nos minerais argilosos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A maioria dos sais de Al é caracterizada por sua baixa solubilidade em pH entre 6-8, em que esta solubilidade é alcançada em meio ácido (pH<6) e em meio básico (pH>8), e/ou na presença de ligantes complexos (GIORDANO; CONSTANTINI, 1993).

4.2.2 Ferro

É um dos principais elementos formadores da crosta terrestre (COTTON et al., 1999). É o segundo metal mais abundante e o quarto em abundância da crosta terrestre. Este elemento químico apresenta propriedades paramagnéticas, é maleável e dúctil (EMSLEY, 1998). Seus principais minerais são a hematita (Fe_2O_3), a magnetita

(Fe_3O_4), a siderita ($FeCO_3$) e pirita (FeS). As principais barreiras geoquímicas para este elemento químico são a oxidação, o aumento de pH, a precipitação na forma de óxidos e hidróxidos ou oxihidróxidos de ferro ou a co-precipitação com outros metais (REIMANN; CARITAT, 1998).

4.2.3 Manganês

É um metal de transição do grupo 7 da tabela periódica, bastante abundante na crosta terrestre, mas não há relatos de sua ocorrência na forma metálica. Encontra-se na natureza sempre combinado com outros elementos químicos, formando minerais, na sua maioria óxidos. De modo geral, ocorrem na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (HAROLD; TAYLOR, 1994). É utilizado na fabricação de ligas metálicas, pilhas, eletrodos para solda, produtos desinfetantes e, mais recentemente, como antidetonante nos combustíveis em substituição ao chumbo tetraetila. Desse modo, este elemento químico pode ser grandemente associado às atividades antropogênicos, estando presente no ar, no solo e na água. Na atmosfera seus níveis são bem reduzidos, enquanto na água, encontra-se solubilizado e em suspensão. No mar, ocorre como dióxido de manganês (MnO_2), em que, no meio aquático, seu transporte é favorecido, principalmente, pelas variações de pH. Estudos mostram que, quanto mais ácido, mais facilmente manganês é circulado na forma livre, podendo atingir as águas subterrâneas e precipitar-se em condições de pH próximo a neutralidade, proporcionando aumento de Mn no material geológico (WHO, 1981; NASCIMENTO, 2007).

4.2.4 Arsênio

Este elemento químico é vigésimo mais abundante da crosta terrestre. Não metálico e pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, é bem distribuído na crosta terrestre nos compartimentos: solo, água, ar, sedimentos e organismos vivos (MANDAL; SUZUKI, 2002). Naturalmente, arsênio encontra-se na composição de, aproximadamente, 200 formas minerais sendo 60% arsenatos, 20% sulfetos e sulfossais e os 20 % restantes distribuídos entre arsenitos, óxidos silicatos e arsênio elementar (KABATA-PENDIAS, 2001; FRANKEBERG JUNIOR, 2002). No meio

aquoso, este elemento químico ocorre, principalmente, nas formas de arsenato e arsenito, tendo pH como fator determinante de suas propriedades.

A maior parte do arsênio encontrado no ambiente, cerca de 60%, é de origem natural. Dentre as fontes responsáveis pela presença deste elemento químico, destacam-se a lixiviação de rochas ricas em arsênio e os rejeitos produzidos pela mineração de metais. Arsênio encontra-se associado aos minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio (JAIN; ALI, 2000; MATSCHULLAT et al., 2000; SAKUMA et al., 2003). Os compostos contendo arsênio são utilizados no tratamento de diversas doenças, na agricultura como inseticidas, herbicidas e agentes desfolhantes (BURGUERA, 1993) e na fabricação de vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, por exemplo (HOWARD; HUNT, 1993; STOCKWELL; CORNS, 1994). A toxicidade de arsênio depende da valência, em que os compostos com As^{+3} são bem mais tóxicos que os compostos com valência As^{+5} (ANDERSON et al., 1986; BURGUERA et al. (1991). Os arsenitos (+3) são cerca de 60 vezes mais tóxicos que os arsenatos (+5) e 100 vezes mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA), sendo que a forma +3 é mais comum em ambientes redutores (COTTON et al., 1999). A mobilidade do (As) é maior em ambientes oxidantes, porém, bastante baixa, em ambientes redutores, cujos fatores principais que controlam essa mobilidade são a presença de sulfetos e a adsorção pelos hidróxidos de ferro de pelas argilas (REIMANNE; CARITAT, 1998).

4.2.5 Cádmio

É um metal de transição pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, que ocorre associado a zinco devido à sua similaridade geoquímica (BARCELLOS, 1995; REIMANN; CARITAT, 1998). Seus principais usos são nos cromados e niquelados, nas baterias NI-Cd, nas ligas metálicas com grande resistência à fadiga, nas soldas, como protetor de peças de automóveis e aviões, aparelhos de rádio e televisores, amalgamas e pigmentos na indústria de plásticos (VAITSMAN et al., 2001; REIMANN; CARITAT, 1998). A mobilidade do cádmio é média em ambientes oxidantes, contudo, muito baixa, em ambientes redutores, sendo que o cádmio é muito solúvel em pH baixo (menor que 5). A formação de quelatos com ácidos húmicos favorecem sua adsorção pelas argilas. Nos sedimentos, deposita-se nas superfícies dos minerais, nos óxidos hidratados e na matéria orgânica (REIMANN; CARITAT, 1998).

4.2.6 Cobre

É um elemento químico pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, maleável, dúctil e muito resistente à corrosão, sendo o segundo metal com maior capacidade de condutividade elétrica e térmica (ADRIANO, 1986; EMSLEY, 1998; CSUROS; CSUROS, 2000). No ambiente, cobre é amplamente distribuído em sua forma catiônica bivalente Cu^{+2}, podendo, ainda, ser encontrado nas formas (Cu^{0}, Cu^{+1} e Cu^{+3}), como também na composição organometálica. Ocorrem em muitos minérios na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Dentre os minerais, citam-se Cu_2O (cuprita), $CuCO_3.Cu(OH)_2$ (malaquita), $CuFeS_2$ (calcopirita) e CuS (bonita), por exemplo.

A combinação de suas propriedades como durabilidade, condutividade elétrica, térmica e maleabilidade confere uma ampla aplicabilidade industrial para a fabricação de ligas metálicas, galvanoplastia, tintas anti-incrustantes, baterias e pigmentos (GUNTHER, 1998).

Processos como a complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, a adsorção a óxidos metálicos, argilas e material particulado em suspensão favorecem a biodisponibilidade e a troca na interface sedimento/água (WHO, 1998). Cobre solúvel depende, ainda, do pH e do potencial redox da água, de cátions competidores como Ca^{+2}, Fe^{+2} e Mg^{+2} e de alguns ânions como OH^{-}, S^{-2}, PO_4^{-2} e CO_3^{-2}, que formam compostos cúprico insolúveis. Em ambientes com baio teor de oxigênio, pode ser formado sulfeto de cobre II (CuS), que se deposita nos sedimentos. A biodisponibilidade do cobre é muito influenciada por íons sulfeto, muito comuns em águas doces e salinas (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

4.2.7 Chumbo

Pb é um elemento químico pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. Na crosta terrestre, é encontrado com relativa abundância entre 10 e 20 mg kg^{-1}. Os minerais galena – PbS (Sulfeto de chumbo), anglesita – $PbSO_4$ (sulfato de chumbo) e cerussita - $PbCO_3$ (carbonato de chumbo) são suas maiores fontes de ocorrência na natureza.

Trata-se de um metal mole e maleável (ALLOWAY; AYRES, 1993). Por ser um elemento químico muito resistente à corrosão, é usado em diversos seguimentos

como a confecção de recipientes para a fabricação de ácido sulfúrico, condutos de gases, ligas metálicas antifricção, fabricação de baterias, tintas, blindagens em usinas nucleares e equipamentos de raios –X (VAITSMAN et al., 2001).

O chumbo presente na água, em sua maior parte, é proveniente da deposição do ar ou da lixiviação do solo. As trocas entre o sedimento e a fase aquosa são influenciadas pelo pH da água e pelos sais nela dissolvidos, assim como pela presença de agentes complexantes orgânicos como os ácidos húmicos e fúlvicos (CHASIN; PAOLLIELLO, 2001).

4.2.8 Cromo

É um metal de transição pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, não ocorrendo livre na natureza. Está presente, na maioria das vezes, como óxidos, principalmente como cromita, $FeCr_2O$ e constitui-se com cerca de 0,012% da crosta terrestre (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Cromo pode ocorrer em três estados de oxidação (Cr^{+2}, Cr^{+3} e Cr^{+6}), sendo as formas bi e hexavalente mais comuns. Contudo, apresentam características bem distintas, pois a forma trivalente é essencial ao homem no metabolismo da glicose e é encontrada naturalmente no ambiente, enquanto a forma hexavalente é tóxica, altamente móvel e instável (BOURETTE, 2009).

Nos sedimentos, cromo encontra-se em baixas concentrações. Nas águas, este elemento químico é encontrado nas formas tri ou hexavalente, sendo oriundo de atividades antropogênicas. Ainda, pode ser precipitado diretamente da atmosfera, contaminando os corpos d'água (SCHIRMER et al., 2009).

Cromo é comumente empregado na fabricação de ligas metálicas, na produção de aço inoxidável, na cromagem, em corantes e cerâmicas, em tinturaria, em curtumes, em vernizes de madeiras, na confecção de tijolos refratários e nas fitas magnéticas. Suas principais fontes ambientais são as poeiras geogênicas, a meteorização de rochas, a indústria química, a fundição de aço, a eletrometalúrgica, a combustão de gás natural, o petróleo, o carvão, a incineração de resíduos e alguns fertilizantes (REIMANN; CARITAT, 1998).

Quando efluentes industriais contendo cromo são lançados nos corpos d'água (rios, lagos e estuários), uma pequena porção se deposita nos sedimentos, enquanto a outra permanece solúvel (Cr^{+6} e complexos de Cr^{+3}). No entanto, ambientes com

matéria orgânica apresentam uma redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} lenta, dependendo de outros fatores como o tipo e a quantidade matéria orgânica presente e das condições de oxi-redução da água. Ambientes aquosos com alta concentração de matéria orgânica podem acelerar este processo, principalmente na presença de íons sulfetos e Fe^{2+} e em condições anaeróbicas (REIMANN; CARITAT, 1998).

4.2.9 Níquel

Níquel é um elemento pertencente ao grupo 10 da tabela periódica, podendo ocorrer livremente na natureza ou combinado nos minerais niquelita (NiAs), garnierita $(Ni,Mg)_3SiO_5(OH)_4$) e pentlandita ($(Fe,Ni)_9\ S_8$), por exemplo (REIMANN; CARITAT, 1998). É um metal dúctil, maleável com relativa dureza e com um leve brilho amarelado, devido a uma camada óxido-protetora. Seu principal Nox é +2, podendo ser encontrado, ainda, nos estados de oxidação +3 e +4 (VAITSMAN et al., 2001).

Os seus principais usos são referentes à produção de ligas metálicas, em que Ni está associado a Fe, Zn, Mn, Co, Ti e Mo, por exemplo, especialmente no aço inoxidável, e nas moedas, na niquelagem, nas baterias e na indústria alimentícia como catalizador (REIMANN; CARITAT, 1998). Níquel depositado nos sedimentos está na forma de precipitados complexos, adsorvidos sobre a argila ou também agregado à biota. O teor de sulfetos, a adsorção e o pH são responsáveis pela disponibilidade química do níquel e de outros metais (REIMANN E CARITAT, 1998).

4.2.10 Zinco

É um elemento químico pertencente ao grupo 12 da tabela periódica. Na natureza, pode ser encontrado na constituição dos minerais blenda (ZnS), smithsonit ($ZnCO_3$), zincita (ZnO) e a hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7[OH]_2$), por exemplo (AZEVEDO; CHASIN, 2003). É um metal de cor branco azulado e brilhante. Diferentemente dos outros componentes do seu grupo na tabela periódica (Cd, Hg), não apresenta nenhuma forma tóxica conhecida (COTTON et al., 1999). É um elemento químico essencial para todos os organismos.

Seus principais usos estão associados à galvanoplastia, à confecção de ligas metálicas, à indústria da borracha, às baterias automotivas, à fabricação de tintas, vidros e plásticos, aos lubrificantes, à indústria farmacêutica, à formulação de

pesticidas e fungicidas, à produção de fertilizantes e à avicultura (REIMANN; CARITAT, 1998).

Nos sedimentos, a mobilidade de Zn depende do pH, da solubilidade da forma química, da salinidade e do potencial redox. Geralmente, ocorre adsorvido sobre Fe e óxidos de manganês, argilominerais e matéria orgânica. Quando o ambiente é anaeróbico e na presença de sulfetos, Zn se precipita como ZnS, limitando a mobilidade do metal (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Para o conhecimento da influência dos impactos antropogênicos sobre a concentrações dos metais em sedimentos de fundo e colunas sedimentares, é necessário técnica de geocronologia ou datação, permitindo associar o impacto com a instalação da indústria, da mudança do uso do solo ou de eventos extremos como enchentes e seca à presença do elemento químico em subsuperfície.

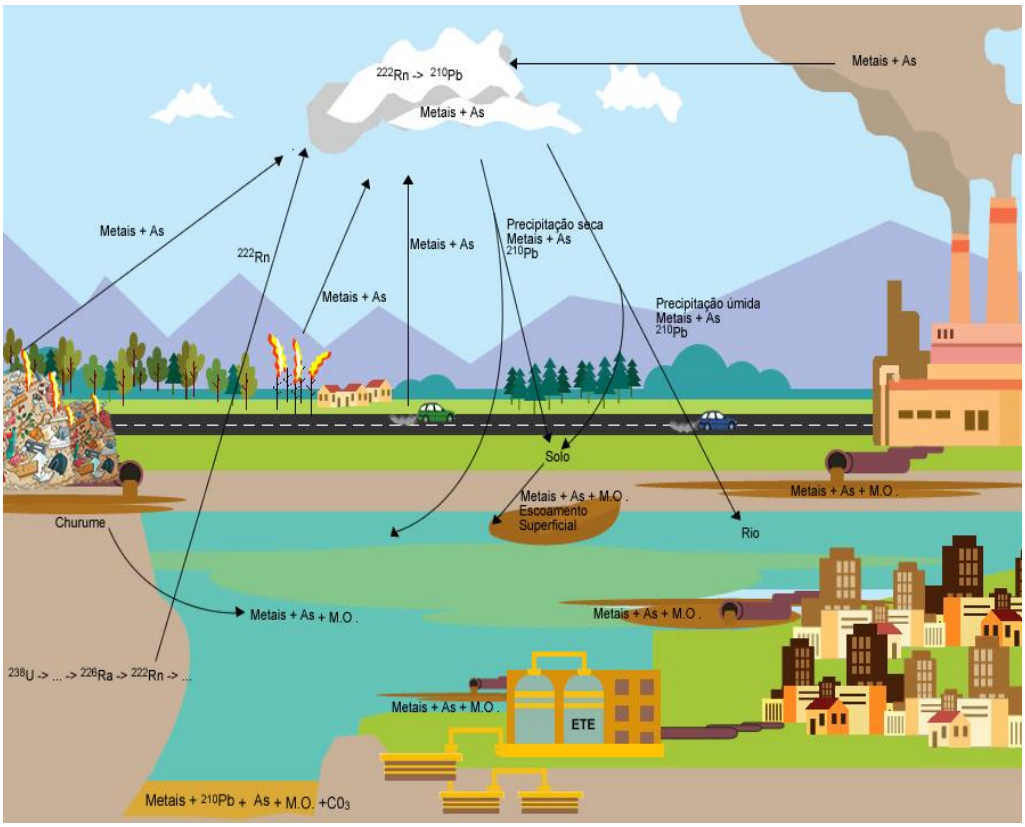
4.3 GEOCRONOLOGIA DOS SEDIMENTOS RECENTES COM ^{210}Pb

Os isótopos radioativos do chumbo são gerados pelo decaimento radioativo do ^{232}Th (^{212}Pb), ^{235}U (^{211}Pb) e ^{238}U (^{210}Pb). Os dois primeiros possuem meias-vidas muito curtas, portanto, não migram nos ambientes a longas distâncias, além disso, suas meias-vidas curtas dificultam suas determinações no caso de separação radioquímica. Dentre os isótopos radioativos acima, ^{210}Pb apresenta meia vida de 22,3 anos e pode ser incorporado a muitas matrizes ambientais, incluindo os sedimentos de fundo.

Além da dessorção da fase sólida e do decaimento radioativo e subsequente difusão através dos poros intersticiais de solos e sedimentos, chumbo-210 pode se incorporar à fase aquosa por meio do decaimento de ^{222}Rn atmosférico (LAURIA, 2007). Na fase líquida, é absorvido no material particulado num tempo de escala de dias a meses (KASEMSUPAYA, 1989). Esse radioisótopo proveniente da atmosfera, como consequência do decaimento de ^{222}Rn (Figura 11), é uma ótima alternativa para a determinação da idade de sedimentos com até 150 anos.

Nesta fase é denominado de atmosférico ou não suportável radiologicamente, para diferenciá-lo do chumbo já existente no sedimento, presumivelmente em equilíbrio com ^{226}Ra (Figura 11). O método do ^{210}Pb é o mais indicado para datar ambientes lagunares e estuarinos com idades aproximadamente de até 150 anos.

Figura 11 - Comportamento dos elementos químicos (metais e As) estudados e do ^{210}Pb no ambiente.



Fonte: Modificado de Godoy (1998).

5 HIPÓTESE DE TRABALHO

Os resíduos produzidos pela população e as atividades industriais constituem-se nas principais fontes de contaminação por elementos químicos presentes no percurso do rio. Esses metais, inicialmente em suspensão, tendem a depositarem-se lentamente nos sedimentos existentes no leito do rio de acordo com a dinâmica de sedimentação. Quando suas concentrações atingem patamares elevados, tornam-se tóxicos e indesejáveis, comprometendo a qualidade das águas e do ambiente. Com isso, este trabalho busca investigar a influência de atividades humanas e industriais ao longo do Rio Beberibe como principais fontes recentes e históricas de contaminação por metais, incluindo-se o semi-metal (As), ao longo do rio.

6 MATERIAL E MÉTODOS

O diagnóstico geoquímico histórico e recente do Rio Beberibe, Estado de Pernambuco, foi realizado a partir da determinação de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos de fundo superficial e de testemunhos amostrados ao longo do curso d'água.

6.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

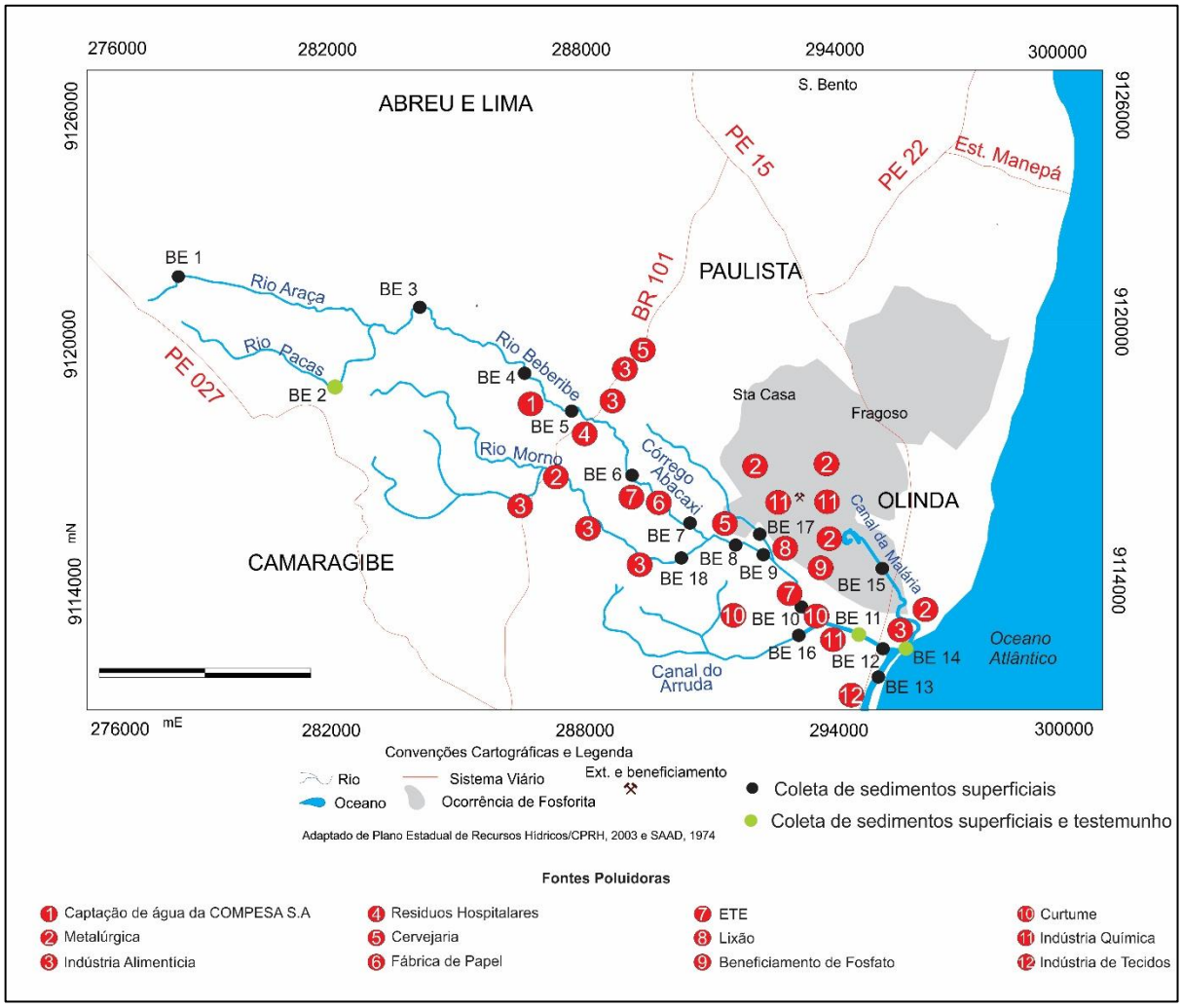
Em novembro de 2016, foram coletadas dezoito amostras de sedimento de fundo superficial com auxílio de uma draga tipo Van-Veen, sendo 14 amostras no rio Beberibe e 4 amostras nos principais tributários desta bacia Hidrográfica (Rio Morno, Canal da Malária, Canal Vasco da Gama / Peixinhos e Riacho Lava Tripas) para o diagnóstico recente. A localização das estações de amostragem no rio Beberibe foi previa e estrategicamente estabelecida (Figura 12), considerando-se a contribuição dos afluentes e as possíveis fontes contaminantes que poderiam contribuir para a presença dos elementos químicos estudados neste trabalho. As coordenadas geográficas destas estações de amostragem foram obtidas com auxílio de *Global Positioning System* - GPS e estão na Tabela 2. Nestas estações, foram medidos *in situ*, os parâmetros físico-químicos da água superficial pH, condutividade e temperatura, com auxílio de uma sonda portátil multiparâmetros (Hanna®-HI 8424).

Para geoquímica aplicada a perfis sedimentares, foram coletados três testemunhos, um próximo à nascente do rio (Montante) e os outros dois testemunhos foram coletados no baixo curso do rio próximo à desembocadura (estuário) com (± 1 m de profundidade), com auxílio de um tubo de PVC de 75 mm, metodologia adotada por Honorato (2002) e Mudroch e Ascue (1995).

Após a coleta, os testemunhos foram congelados e mantidos assim até o início da etapa de laboratório, este procedimento limita a atividade química e biológica dos sedimentos coletados (SOUZA, 2007). No laboratório, os testemunhos foram descongelados, seccionados a cada 3 cm, produzindo 29 amostras, que foram pesadas. Ainda úmidas, as amostras foram homogeneizadas e separadas em duas alíquotas. A primeira alíquota para ser utilizada na determinação das concentrações dos metais Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por Espectrometria de Absorção Atômica. A segunda alíquota foi usada para a datação pelo método do ^{210}Pb, a

determinação de matéria orgânica e carbonatos totais e a determinação dos teores totais de Al, Fe, Ni e Zn por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF.

Figura 12 – Distribuição dos pontos de amostragem para o diagnóstico recente (sedimentos de fundos superficiais) e histórico (perfis sedimentares) ao longo do Rio Beberibe.



*Fontes antropogênicas potencialmente contaminantes indicadas em vermelho.

Fonte: O Autor (2020)

Tabela 2 – Pontos amostrados no Rio Beberibe com as suas respectivas coordenadas geográficas.

Diagnóstico recente			
Código	Descrição dos pontos	Coordenadas UTM (m)	
BE01	Rio Araçá	277704	9120950
BE02	Rio Pacas (Rio do Toco)	281717	9120372
BE03	Granja Capungópolis	284211	9120212
BE04	Estação de Capitação da Compesa	287240	9118101
BE05	Guabiraba	287692	9117967
BE06	Minerva Montante	289568	9115890
BE07	Minerva Jusante	290410	9115164
BE08	Portão do Gelo	291235	9114883
BE09	II Perimetral	292129	9114585
BE10	ETE de Peixinhos	292774	9113461
BE11	Curtume Sta. Maria	293533	9113804
BE12	Memorial Arcoverde	294845	9112415
BE13	Bacia de Sto. Amaro	294027	9111120
BE14	EAMPE	294237	9110898
BE15	Canal da Malária	295144	9113804
BE16	Canal Vasco da Gama (Arruda)	293093	9113021
BE17	Lava Tripas (Córrego do Abacaxi)	292097	9114932
BE18	Rio Morno	290522	9114824
Diagnóstico histórico			
Código	Tamanho do perfil (cm)	Coordenadas UTM (m)	
Testemunho 1 – Rio Pacas	21	281717	9120372
Testemunho 2 - Curtume	36	293533	9113804
Testemunho 3 - EAMPE	30	294237	9110898

Fonte: O Autor (2020).

6.2 PREPARAÇÃO QUÍMICA

Existem várias técnicas analíticas para tratamento de amostras de sedimentos, as digestões totais, as digestões parciais e as extrações sequenciais. Estes procedimentos utilizam diversas misturas de ácidos com o objetivo de solubilizar os metais presentes nos sedimentos. No presente trabalho, os sedimentos destinados às análises geoquímicas, após a coleta, foram acondicionados em sacos plásticos, etiquetados e resfriados para serem transportados até o laboratório.

As amostras coletadas foram descongeladas e peneiradas em peneira plástica com malha de Nylon com 2,0 mm de abertura, para a eliminação seixos, folhas e pedaços de madeira. Após a segregação, as amostras foram novamente tamisadas em peneiras de nylon com 63 µm de abertura para a obtenção da fração fina (silte+argila). Não foram realizadas análises granulométricas das amostras tamisadas. A granulometria foi realizada numa amostra separada. O material obtido foi seco em estufa à 40º C e macerados em almofariz de porcelana, visando a homogeneização das amostras. Do sedimento homogeneizado, foram pesados cerca de 0,5 g das amostras e adicionados 10 ml de uma solução de HCl 0,5 M e agitados por 1 hora, a fim de extrair os metais ambientalmente disponíveis (fracamente ligados). Em seguida, as soluções foram filtradas, transferidas para um frasco de polietileno e avolumadas até aproximadamente 40 mL com HNO_3 a 2%, de acordo com a metodologia proposta por Sutherland (2002). As concentrações dos elementos químicos foram determinadas pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e com Forno de Grafite (GFAAS).

6.3 ANÁLISES QUÍMICAS

A técnica FAAS foi utilizada para a determinação dos elementos químicos Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Nesta técnica, a solução a ser analisada é aspirada e convertida em aerossol, que se mistura com um gás combustível (acetileno) e um gás oxidante (ar ou óxido nitroso) e fluem para um atomizador. Quando a temperatura se eleva, o solvente é evaporado provocando a fusão e a evaporação das pequenas partículas formadas. O vapor é constituído de uma mistura de compostos que tendem a decompor-se em átomos. A radiação de uma fonte característica do elemento químico a ser quantificado atravessa o sistema de atomização, no qual parte dessa luz é absorvida pelos átomos do analito. O grau de absorção é proporcional à quantidade de átomos livres presentes na chama, obedecendo a lei Lambert-Beer (VOGEL, 1986). A região do espectro a ser lida é isolada por um monocromador, cujo sistema contém uma fotomultiplicadora, que registra o sinal processado digitalmente para expressar os resultados (VOGEL, 1986).

Todos os reagentes empregados nas análises foram de alto nível metrológico. Curvas analíticas foram estabelecidas a partir de solução-padrão Merck (1000 mg L^{-1}).

As condições analíticas empregadas para a quantificação dos elementos químicos estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições analíticas para a quantificação dos elementos químicos por FAAS.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Abertura da janela (nm)	Tipo de chama
Al	309,3	0,5	Ar / Óxido Nitroso
Cd	228,8	0,5	Ar / Acetileno
Cu	324,8	0,5	Ar / Acetileno
Cr	357,9	0,2	Ar / Acetileno
Fe	248,3	0,2	Ar / Acetileno
Mn	279,5	0,2	Ar / Acetileno
Ni	232,0	0,2	Ar / Acetileno
Pb	217,0	1,0	Ar / Acetileno
Zn	213,9	0,1	Ar / Acetileno

Fonte: O Autor (2020).

Um espectrômetro de absorção atômica com forno grafite foi empregado para a quantificação de As nas amostras. O forno foi alinhado numa posição, de modo que permitiu a passagem da luz proveniente da fonte pelo centro do tubo. Para a determinação, alíquota de 20 µL da solução das amostras foram transferidas para um tubo de grafite, que, através da passagem de corrente elétrica, foi aquecido à 2.600 ºC. Os átomos livres produzidos pelo aquecimento da amostra absorvem a radiação luminosa da lâmpada de cátodo, permitindo a medição de absorbância. O espectrômetro foi calibrado com informações de absorbância de uma série de soluções de concentrações conhecidas (padrões internos), resultando numa curva analítica para As. Por meio dessa curva, foi calculada a concentração de uma amostra desconhecida, comparando-se as absorbâncias das soluções de calibração com as das substâncias desconhecidas. Para aumento da temperatura de atomização, neste trabalho, foram utilizados paládio e ácido ascórbico como modificadores de matriz. As soluções-padrões utilizadas foram preparadas com ácidos PA destilados e água ultrapura, partindo-se um padrão de As Merck® com concentração de 1.000 mg L^{-1}.

As incertezas analíticas das medições por AAS e FAAS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas individuais quanto à precisão e à exatidão. Após, as incertezas analíticas foram expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

6.4 DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATOS TOTAIS

As segundas alíquotas de cada amostra foram secas à temperatura ambiente e minuídas com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana. Utilizou-se de peneira plástica de 2 mm de abertura para eliminar impurezas como seixos, pedaços de madeira, folhas e restos de animais. Para determinação da concentração de matéria orgânica, pesou-se 1 g de amostra em cadinho de porcelana, que foram dispostos em forno do tipo mufla à temperatura de 360ºC, mantendo-se nessas condições por 16 horas. Após este período, os cadinhos foram transferidos para um dessecador, resfriados e pesados, de acordo com a metodologia proposta por Kralik (1999). Os resultados foram expressos em percentagem, utilizando-se a Equação 1.

$$\boldsymbol{MO}\% = \left(\frac{\boldsymbol{P_1 - P_2}}{\boldsymbol{P_1}}\right) \times \mathbf{100} \qquad (1)$$

na qual,
P_1 é a massa de sedimento antes da queima,
P_2 é a massa de sedimento após a queima.

Para determinação da concentração de carbonatos totais, a alíquota da amostra (P_2) obtida na determinação de matéria orgânica foi novamente aquecida em mufla a 1.050ºC por 1 hora. Em seguida, esta alíquota foi resfriada no dessecador até temperatura ambiente e pesada novamente em balança analítica, obtendo-se o peso P_3 (KRALIK, 1999). O percentual de carbonatos totais foi determinado a partir da Equação 2.

$$\boldsymbol{CO_3 total} = \left(\frac{\boldsymbol{P_2 - P_3}}{\boldsymbol{P_1}}\right) \times \mathbf{100} \qquad (2)$$

na qual,

P_1 é a massa da amostra antes da queima,

P_3 é a massa final após aquecimento à 1.050 ºC

6.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A determinação da fração argila foi realizada no Laboratório de Oceanografia Geológica da Universidade Federal de Pernambuco (LABOGEO/UFPE). Os dados foram obtidos pela análise granulométrica por peneiramento úmido, conforme metodologia desenvolvida por Suguio (1973).

Inicialmente, as amostras foram secas, em temperatura ambiente e desagregadas manualmente. Em seguida, foram pesados 30g e oxidadas com peroxido de hidrogênio a 10%, para a eliminação total da matéria orgânica. As amostras foram lavadas, filtradas em papel qualitativo previamente tarados, após filtragem, esses papeis foram secos à 60º C e pesados (CARVER, 1971). O material obtido foi submetido à técnica de peneiramento úmido (peneira de 0,063mm), separando-se assim as frações fina (silte e argila) da areia. Para a separação das frações finas, foi realizado o ensaio de sedimentação (pipetagem) conforme mostra a Figura 13, em que o material seco (após a eliminação da matéria orgânica) foi peneirado por via úmida em peneira de 0,063mm e adicionado 1 g do antifloculante pirofosfato de sódio decahidratado ($Na_4P_2O_7.10H_2O$), para impedir a floculação das argilas. A obtenção dos finos (silte e argila) foi obtida por meio da velocidade terminal das partículas em meio aquoso, tomando como base a lei de Stokes, que correlaciona à velocidade de queda das partículas com seu diâmetro em meio líquido. Após a pipetagem, as frações foram secas em estufa em temperatura de 60ºC e pesadas. O material, que restou do peneiramento úmido (fração areia), também foi seco em estufa à 60ºC e pesado. Posteriormente, esse material foi submetido ao processo de peneiramento seco em agitador de peneiras (jogo de peneiras de intervalo ½ phi) por 12 minutos em uma potência 3 (Figura 14). Por fim, todas as frações separadas pelo agitador de peneiras foram pesadas.

Figura 13 - Provetas utilizadas durante o ensaio de pipetagem.

Fonte: O Autor (2020).

Figura 14 - Agitador magnético com peneiras utilizadas na separação das frações cascalho, areia e finos.

Fonte: O Autor (2020).

Os dados obtidos nestes procedimentos foram tratados através do programa Systen® segundo os parâmetros estatísticos propostos por Folk e Ward (1957) e classificação textural de Shepard (1954), que permitiu a obtenção do diâmetro médio, grau de seleção, assimetria, curtose, além dos teores de grânulos, areia e fração fina (silte e argila).

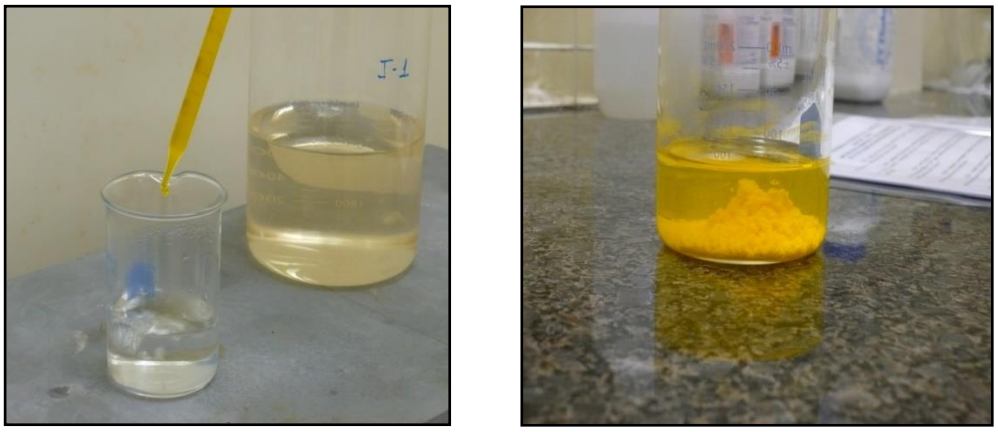
6.6 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE E GEOCRONOLOGIA POR ^{210}Pb EM PERFIS SEDIMENTARES

Para determinação da concentração de atividade de ^{210}Pb, pesou-se 5 g das amostras das camadas de sedimento de fundo dos perfis, adicionou-se aproximadamente 1 g de cloridrato de hidroxilamina, 1.000 µL de carreador de chumbo (chumbo metálico + HNO_3 20 mg/mL) e 100 mL de HBr 0,5 M. A mistura foi mantida sob forte agitação por 12 horas. Após, filtrou-se a mistura e transferiu-se para um frasco de polietileno. Em seguida, fez-se percolar a solução filtrada através da coluna de troca iônica contendo a resina (Resina DOWEX 1x8 Clorídrica 50-100 mesh básica) (Figura 15). O Pb retido na coluna foi extraído com 100 mL de uma solução de HNO_3 $1mol.L^{-1}$. A solução obtida foi transferida para um béquer de 250 mL e aquecida em chapa até quase secura e avolumada até 50 mL com água deionizada (condutividade elétrica de 18,2 $M\Omega\ cm^{-1}$). Ajustou-se o pH desta solução entre 4,5-5,0 com NH_4CH_3COO a 40%, usando vermelho de metila como indicador. Após o ajuste do pH, as soluções foram aquecidas até ebulição e adicionados 2 mL de cromato de sódio para a precipitação do chumbo (Figura 16). O precipitado foi resfriado e filtrado em sistema do tipo Millipore, utilizando-se filtro de papel de celulose com 0,45 µm de abertura de poro, previamente pesado para o cálculo do rendimento químico (Figura 17). Detalhes da metodologia podem ser consultados em Albuquerque et al. (2019).

Figura 15 - Extração de ^{210}Pb pela coluna de troca iônica.

Fonte: O Autor (2020).

Figura 16 - Precipitação do ^{210}Pb com o reagente cromato de sódio.



(a) (b)

Fonte: O Autor (2020)

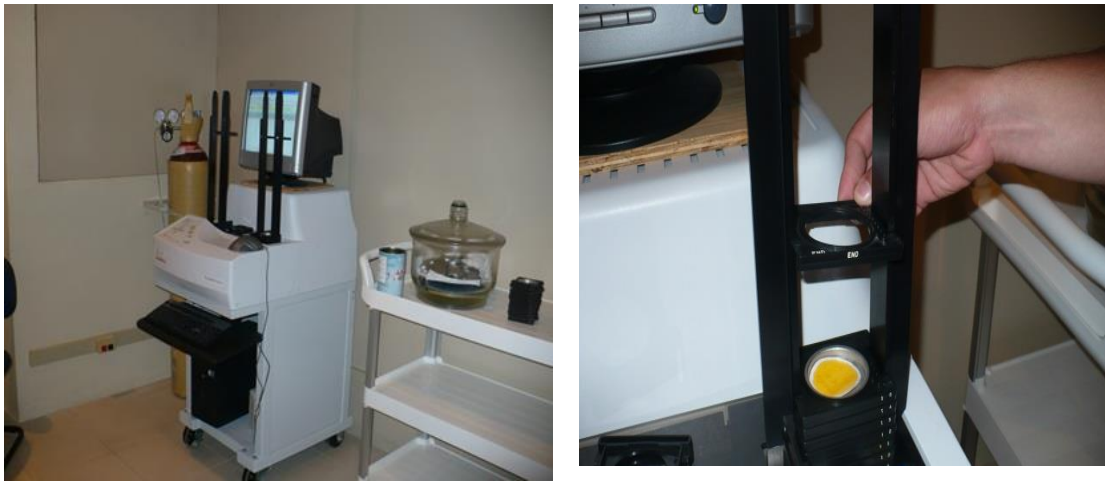
* (a) Adição do reagente; (b) Precipitação do material contendo Pb.

Figura 17 – Precipitado de ^{210}Pb filtrado em papel Millipore de 0,45 µm de tamanhos de poros.

Fonte: O Autor (2020)

Os filtros de papel contendo o material depositado foram secos em estufa à 80ºC por 20 minutos e pesados para determinar-se o rendimento químico. Foram cobertos com papel adesivo transparente para evitar perdas do precipitado. Após 10 dias, tempo necessário para que os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Bi entrem em equilíbrio, foi realizada a medição da radiação beta dos filtros (Figura 18) de acordo com metodologia proposta por Godoy et al. (1998).

Figura 18 - Equipamento para medida de partículas alfa e beta (Detector Proporcional de Fluxo Gasoso - marca Canberra modelo S5 XLB).



(a) (b)

(a) Visão geral do equipamento. (b) Detalhe de colocação das amostras para leitura.

Fonte: O Autor **(**2020)

Para a determinação das idades dos sedimentos neste trabalho, utilizou-se do modelo *Constant Rate of ^{210}Pb Supply* – CRS. As diversas ações provocadas pelo homem no ambiente podem produzir mudanças significativas na taxa de acúmulo de sedimentos no ambiente. Quando este fato ocorre, o perfil contendo o ^{210}Pb não suportado ao longo da coluna de sedimentos não é linear e utiliza-se deste modelo que se baseia nas seguintes suposições:

1. ^{210}Pb não suportado é suprido a uma taxa constante para os sedimentos pelo tempo;
2. A concentração inicial de ^{210}Pb no sedimento é variável;
3. A taxa de influxo do sedimento é variável (NOLLER, 2000).

Inicialmente desenvolvido por Goldberg (1963), este método busca determinar a idade de qualquer profundidade dentro de uma coluna de sedimentos. Primeiramente, a concentração de ^{210}Pb não suportado [$C_0(t)$] no sedimento de (t) anos de idade deve conformar-se ao argumento de que:

$$C_0(t) \times r(t) = constante \qquad (3)$$

em que,

r(t) é a taxa de sedimentação em mm ano^{-1}.

À qualquer profundidade (x) na coluna de sedimentos, a atividade do ^{210}Pb não suportado (C_x) é relacionada pela lei de desintegração radioativa conforme mostra a Equação 4 para o decaimento desse radionuclídeo:

$$C_x = C_0 \times e^{-\lambda t} \quad (4)$$

em que,
λ é constante de desintegração para ^{210}Pb,
t é o tempo em dias.

Partindo dessa equação, Appley e Oldfield (1978) desenvolveram uma relação logarítmica para a idade (T) de uma deposição de ^{210}Pb na profundidade x (cm):

$$T = \frac{1}{\lambda} log \left(\frac{A_0}{A_x}\right) \quad (5)$$

na qual,
A_0 é atividade integrada residual total em Bq cm^{-2},
A_x é atividade integrada residual abaixo da profundidade x em Bq cm^{-2}.

6.7 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DOS METAIS NO RIO BEBERIBE

As concentrações totais dos elementos químicos foram determinadas por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), uma técnica analítica não destrutiva capaz de determinar vários elementos independentes das amostras estarem na forma sólida ou liquida, com ou sem tratamento químico. Trata-se de uma técnica multielementar bastante rápida e, dependendo do número de elementos químicos a ser determinados e da precisão, as leituras podem ser feitas em poucos minutos.

Porções-teste (1 g) das amostras secas e cominuídas foram transferidas para portas-amostras selados com filme de polietileno específico para as análises por EDXRF. Antes da análise, o equipamento EDX-720 da Shimadzu (Figura 19) foi calibrado em resolução e energia por meio do padrão interno A750 fornecido pela

Shimadzu. Após, as calibrações foram verificadas a partir da análise do padrão SUS, em que as concentrações de Mn, Fe, Cr e Mo foram quantificadas.

Figura 19 - Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), pertencente ao SEAMB-CRCN.

Fonte: O Autor (2020)

As condições analíticas utilizadas para a quantificação de Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimentos de fundo encontram-se na Tabela 4. Para aumentar a sensibilidade da técnica analítica, as análises químicas foram realizadas em atmosfera menor que 30 Pa.

Tabela 4 - Parâmetros específicos para a quantificação de elementos químicos por EDXRF.

Analito	Voltagem (kV)	Energia do fotopico (keV)	Filtro*
Al	15	1,25	Al
Fe	50	6,40	Mo
Mn	50	5,88	Mo
Ni	50	7,20	Ti
Pb	50	12,63	Mo-Ni
Zn	50	8,63	Mo

Fonte: O Autor (2020)

Detalhes do procedimento analítico para a análise química de sedimentos podem ser consultados em Fernández et al. (2017), incluindo a estimativa de incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

6.8 CONTROLE DA QUALIDADE DAS ANÁLISES GEOQUIMICAS.

Durante todo processo analítico, foram utilizados ácidos com alto grau de pureza (ácidos P.A. destilados) e água ultrapura com condutividade elétrica de 18,2MΩ cm^{-1}. Todo material utilizado (e.g. vidrarias, espátulas, frascos de PVC) foi descontaminado, por meio de imersão em solução de Extran a 5% por 24 h, enxaguando-se exaustivamente com água ultrapura. Em seguida foram imersos em solução de ácido nítrico a 10% por 24h, em seguida enxaguados e secos em capelas de fluxo laminar.

A qualidade dos procedimentos analíticos foi verificada a partir da análise de materiais de referência certificados como o SRM 2911 *Montana Soil* (*Trace elements in soil*) para as análises químicas por AAS e SRM 1646a *Estuarine Sediment* para EDXRF. A preparação das porções analíticas desses materiais de referência foi realizada conforme o procedimento descrito para cada análise química. Para a obtenção da precisão das análises, as amostras foram analisadas em triplicatas e as concentrações calculadas como sendo a média aritmética desses resultados. O limite de detecção foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão da análise de dez brancos, segundo a recomendação do INMETRO (2003).

6.9 ANÁLISES DOS RESULTADOS.

Para ambos os sedimentos de fundo (superficial e perfil), foram utilizadas diferentes técnicas de análise dos resultados. O diagnóstico recente e histórico foi baseado nas análises de sedimentos de fundo superficiais (n = 15) e de perfis sedimentares (número de testemunhos = 3) para o (a):

I. Avaliação da pronta disponibilidade de metais
    a. Comparação entre as concentrações de metais obtidas pelos métodos da lixiviação (HCl 0,5 M) e total por EDXRF
II. Estudo sobre o uso recente e histórico da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe
    a. Granulometria e hidrodinâmica

b. Fator de enriquecimento
c. Índice geoquímico
d. Fontes dos elementos químicos e análise de agrupamentos (somente diagnóstico recente)

III. Impactos recentes (sedimentos superficiais) e prováveis (perfis sedimentares) sobre a comunidade aquática
a. TEL/PEL
b. ERL/EMR

6.9.1Pronta disponibilidade de metais

Teste t para médias independentes foi utilizado para avaliar as diferenças entre as concentrações lixiviadas dos elementos químicos Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e os teores totais obtidos por EDXRF.

6.9.2 Granulometria

A interpretação das análises granulométricas foi realizada por meio do programa de computador aberto SYSGRAN®. Esta ferramenta utiliza parâmetros estatísticos (e.g. média, mediana, desvio padrão, percentis) e gráficos (FOLK; WARD, 1957; PEIJRUP, 1988) para determinar as principais características sedimentares das amostras analisadas como hidrodinâmica, ambiente de sedimentação e tamanho das partículas (CAMARGO, 2006).

6.9.3 Avaliação de contaminação de sedimentos com metais

No estudo com sedimentos contaminados com metais, não é tarefa fácil identificar se sua origem está relacionada com a geologia local ou a uma fonte antropogênica. Para resolver esses problemas, recorre-se aos cálculos de índices de contaminação de sedimentos. Aqui, foram tratados dois índices geoquímicos 1) fator de Enriquecimento e 2) Índice de Geoacumulação. Estes fatores são calculados a partir da concentração total obtida por EDXRF e para as lixiviadas ao efetuar a devida correção nos valores de *background* de Rudnick (1995). Nesta etapa, foram calculados os índices para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn. Os elementos

químicos Cd e Cu, que apresentaram concentrações tóxicas na fração biodisponível, não foram quantificados por esta técnica analítica.

O Fator de enriquecimento (FE) é um índice que permite avaliar o enriquecimento de um elemento químico por meio da normalização de outro considerado mais estável e imóvel no ambiente. Este índice foi proposto em 1979 por Buat Menard (LOSKA et al., 2004) e Szefer e Skwarzec (1998). Este fator é determinado pela Equação 5:

$$FE = \frac{\left({}^{Me}/_{X}\right)_{local}}{\left({}^{Me}/_{X}\right)_{referência}} \quad (5)$$

em que,
FE é o Fator de enriquecimento
Me é a concentração do metal ou elemento químico de interesse.
X é a concentração do metal ou elemento químico normalizador.

Para a escolha do elemento normalizador, podem ser utilizados vários elementos tais como Sc, Fe, Al, Mn, Ti, Y e Li (LOSKA et al., 2003; SUTHERLAND, 2000; LIN et al., 2008; DIAS; PRUDÊNCIO, 2008; HERNANDEZ et al., 2003), desde que atenda alguns requisitos como:

- Não deve sofrer ações de sinergismo ou antagonismo com outros elementos químicos, ser de fácil quantificação e presente em concentrações traços (LOSKA et al., 1997).
- Ser de origem exclusivamente geológica e não possuir fontes potenciais de contaminação (KUCROV, 2011; LIN et al., 2008; RUBIO et al., 2000; HERNANDEZ et al., 2003).
- Deve ser estável e não sofrer influências ambientais, oxidação/redução, adsorção/dessorção, e outros processos de diagênese e intemperismo, devendo permanecer na superfície e não ser carreado por lixiviação (DIAS; PRUDÊNCIO, 2008; LIN et al., 2008).
- Deve ter um fluxo crosta-rocha uniforme e amplo (AUDRY et al., 2004).
- Deve ser escolhido por suas características geoquímicas e não estatísticos (AUDRY et al., 2004).

Taylor e Mclennan (1985) e Sutherland (2000) propuseram categorias de classificação de enriquecimento, esta pesquisa adaptou as classificações em 4 categorias conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 5 - Categorias para fator de enriquecimento**.**

Categorias	Descrição (Enriquecimento)
<1	Não enriquecido
>1	Moderadamente enriquecido
>2	Alto enriquecimento
> 40	Extremamente alto

Fonte: Adaptado de Taylor e Mclennan (1985) e Sutherland (2000).

O índice de Geoacumulação pode ser definido como sendo uma estimativa do grau de poluição por metais nos sedimentos fluviais, por meio do enriquecimento de determinado elemento químico acima da concentração de referência para aquele elemento químico, índice é calculado através da equação:

$$I_{geo} = log_2 \frac{C_i}{1{,}5.\, B_i} \qquad (6)$$

em que,

C_i é a concentração medida do elemento químico (i) no sedimento,

B_i é a concentração de referência do metal na crosta terrestre ou nos sedimentos da era pré-industrial.

Os resultados obtidos podem ser interpretados conforme seis intervalos descritos na Tabela 4. Para o Índice de Geoacumulação, só foram calculados para os elementos químicos Al, Mn, Ni, Pb e Zn.

Tabela 6 - Classificação do Índice de Geoacumulação.

Acumulação no sedimento	Classe Igeo	Intensidade da poluição
>5	6	Extremamente contaminado
>4-5	5	Altamente à extremamente contaminado
>3-4	4	Altamente contaminado
>2-3	3	Moderadamente à altamente contaminado
>1-2	2	Moderadamente contaminado
> 0-1	1	Praticamente não contaminado
<0	0	Ausente

Fonte: Shuterland (2000).

6.9.4 Análise multivariada (somente diagnóstico recente)

A análise multivariada compreendeu as 22 variáveis determinadas na água e nos sedimentos de fundo superficiais após padronização (média = 0; variância = 1). Análise de agrupamentos foi utilizada para verificar as relações entre as variáveis e os pontos amostrados ao longo do Rio Beberibe.

6.9.5 Efeitos adversos para a comunidade aquática

Os efeitos sobre a comunidade aquática foram estudados a partir da comparação dos dados das concentrações dos elementos químicos com os limites estabelecidos pelas agências americana e canadense de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 – Critérios estabelecidos pelas agências Ambientais internacionais.

Elemento químico	USEPA		*Canadian Sediment Quality*	
	ERL	ERM	TEL	PEL
	mg kg^{-1}			
As	8,2	70	7,24	41,6
Cd	1,2	9,6	0,7	4,2
Cr	81	370	52,3	160
Cu	34	270	18,7	108
Ni	20,9	51,6	15,9	42,8
Pb	46,7	218	30,2	112
Zn	150	410	124	271

Fonte: USEPA (1998) e CSQG (2002)

O critério utilizado pela legislação canadense baseia-se em dois limites TEL (*Threshold Effect Level*), que indica o nível abaixo do qual não ocorreriam efeitos adversos aos organismos vivos. O segundo critério é o PEL (*Probable Effect Level*), que indica que acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos à comunidade biológica. A zona intermediária entre os dois parâmetros indica um possível efeito adverso à comunidade biológica.

A agência americana (U.S.EPA) utilizou dados químicos e biológicos em sedimentos marinhos e estuarinos para estabelecer dois parâmetros: o ERL ou o intervalo de efeito baixo (*effects range-low*), nos quais os efeitos adversos raramente ocorrem; e o ERM, intervalo de efeito médio (*effects range median*), que indica as concentrações dos elementos químicos no sedimento podem ser consideradas tóxicas. As faixas intermediárias entre os dois limites indicam que os sedimentos são possivelmente tóxicos.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção Resultados e Discussão foi dividida em geoquímica aplicada a sedimentos superficiais referentes ao diagnóstico recente e geoquímica aplicada a perfis sedimentares para o diagnóstico histórico. Anteriormente, foi demonstrada a qualidade dos procedimentos analíticos. Além disso, foram comparadas as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais quantificados por EDXRF.

7.1 QUALIDADE DOS PROCEDIMENTOS ANALITICOS.

A qualidade dos procedimentos analíticos foi estimada a partir da análise química de materiais de referência analisados com as amostras para ambas as técnicas empregadas de Espectrometria de Absorção Atômica – AAS e Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF.

7.1.1 Espectrometria de absorção atômica com chama (AAS e GFAAS)

Como não há material de referência disponível para o método de lixiviação, optou-se por comparar as concentrações obtidas e aquelas de referência para a extração parcial do material de referência SRM 2711 *Montana Soil* conforme mostra a Tabela 8. Nesta tabela também estão relacionados os respectivos limites de quantificação e detecção para as análises químicas realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS) e Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS). Vale ressaltar que a recuperação foi bastante alta para Cd e Pb, sendo condizentes com os resultados obtidos por Sutherland (2002) ao propor o método para a avaliação rápida de eventos de contaminação. Por outro lado, o método pode ser não suficiente para avaliar os elementos químicos Al, As, Cr, Fe e Zn, cujas recuperações foram abaixo de 30%. Considerando valores médios de recuperação de 50%, o método pôde ainda ser empregado para a avaliação de Cu, Mn e Ni nas amostras de sedimentos de fundo.

Tabela 8 – Concentrações obtidas após a lixiviação com HCl 0,5 M.

Analito	Concentração obtida	Intervalo do certificado de análise	Recuperação	Limite de detecção	Limite de quantificação
	mg kg^{-1}		%	mg kg^{-1}	
Al	2870 ± 1120	12000 - 23000	16	6	10
As*	0,17 ± 0,05	88 110	0,19	0,02	0,05
Cd	34 ± 8	32 - 46	84	0,3	0,3
Cr	3,8 ± 0,9	15 - 25	19	1,4	1,6
Cu	58 ± 12	91 - 110	58	0,6	0,6
Fe	3840 ± 1340	17000 - 26000	23	4	5
Mn	309 ± 120	400 - 620	63	0,7	0,9
Ni	8 ± 2	14 - 20	50	0,6	0,6
Pb	964 ± 337	930 - 1500	88	1,2	1,4
Zn	88 ± 29	290 - 340	28	1,0	1,1

Fonte: O Autor (2020)

Faixa de referência a partir do método U.S.EPA 3050 (HNO_3 pa.), recuperação para a análise do material de referência SRM 2711 por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS) e Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) e limites de detecção e quantificação. Dados de concentrações obtidas estão acompanhados de incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança. *Quantificado por GFAAS

7.1.2 EDXRF

Na Tabela 9, são mostrados os valores obtido e certificado para os elementos químicos quantificados no material de referência SRM1646a por EDXRF, assim como suas respectivas incertezas analíticas expandidas e os valores do Número E_n, cujos valores estiveram dentro do intervalo ($-1 < E_n < 1$) adequado para um nível de confiança de 95%. Desse modo, pôde-se afirmar que o procedimento analítico foi adequado para a determinação de Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos sedimentos de fundo do Rio Beberibe.

Tabela 9 – Concentrações totais obtidas e incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1646a analisado por EDXRF. Valores de Número E_n.

Analito	Valor obtido (mg kg^{-1})		Valor certificado (mg kg^{-1})		Número E_n*
	Média	Inc.	Média	Inc.	
Al	21600 ±	2180	22970 ±	180	-0,6
Fe	20000 ±	454	20080 ±	390	-0,2
Mn	210 ±	70	234,5 ±	2,8	-0,3
Ni	22 ±	15	23 ±	4,6	-0,1
Pb	14 ±	13	11,7 ±	1,2	0,2
Zn	53 ±	15	48,9 ±	0,76	0,3

Fonte: O Autor (2020).

*Número E_n calculado a partir da diferença entre os valores obtidos e certificados, divididos pela raiz da soma quadrática das respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.

7.2 PRONTA DISPONIBILIDADE DE METAIS

Nessa seção, são explicadas as vantagens e desvantagens do método de lixiviação face à aplicação de uma técnica analítica para a quantificação dos teores totais dos elementos químicos estudados no Rio Beberibe.

7.2.1 Sedimentos de fundo superficiais

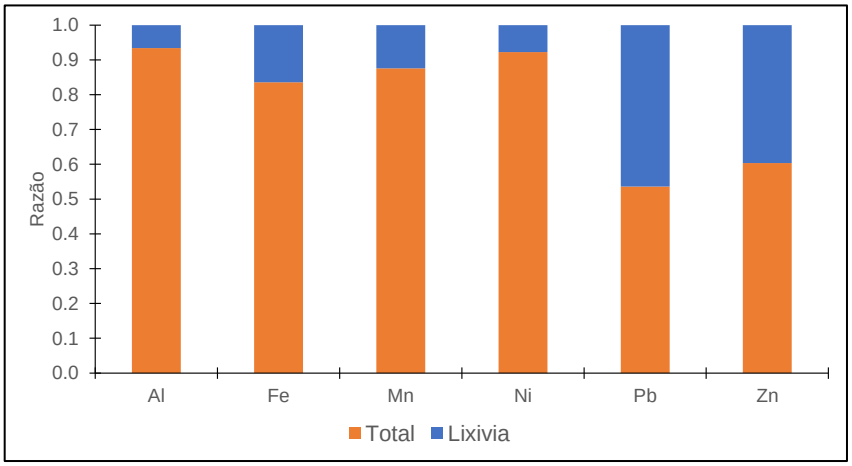
A relação entre os teores totais e as concentrações presentes na lixívia dos elementos químicos investigados nas amostras de sedimento de fundo superficiais é abordada na Tabela10. As maiores concentrações de Al, Fe, Mn e Ni encontraram-se na fração total, enquanto baixas concentrações foram observadas para a fração lixiviada (Figura 20). Essa observação é sugestiva de que esses elementos químicos estão em fases minerais resistentes (e.g. goethita, pirolusita), demonstrando baixo potencial de toxicidade no ambiente do Rio Beberibe. Entretanto, este fato não foi observado para os elementos químicos Pb e Zn, uma vez que a recuperação destes elementos químicos foi alta para a fração lixiviada, indicando que estes elementos químicos estão associados a fases minerais pouco resistentes (argilominerais, hidroxi-apatita) de fácil liberação no ambiente.

Tabela 10 – Comparação entre as concentrações médias, medianas, máximas e mínimas dos metais para a lixívia e os teores totais quantificados por EDXRF**.**

Método	Estatística	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Total	Média	145000	41500	278	22	39	251
	Mediana	155000	43000	226	22	41	279
	Máximo	169000	67300	1251	50	61	746
	Mínimo	88400	21900	149	8	14	30
	CV%	17	28	88	49	33	74
	n	18	18	18	18	18	18
Lixívia	Média	10200	8170	39	1,88	34	165
	Mediana	4500	6300	42	1,85	38	185
	Máximo	39200	28100	68	3,30	57	451
	Mínimo	1100	3000	4	0,10	14	5
	CV%	107	78	50	51	40	78
	n	18	18	18	12	18	18
	Teste t	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2417	0,1173

Fonte: O Autor (2020)

Figura 20 – Comparação entre as concentrações médias obtidas para o método da lixívia e as concentrações totais quantificadas por EDXRF.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

Além disso, os valores da estatística t de Student para médias independentes foi significativo apenas para os elementos químicos Al, Fe, Mn e Ni em nível de 95%

de confiança, indicando que o método da lixívia é bastante interessante para a avaliação de pronta disponibilidade de Pb e Zn (SUTHERLAND, 2002).

7.2.2 Perfis sedimentares

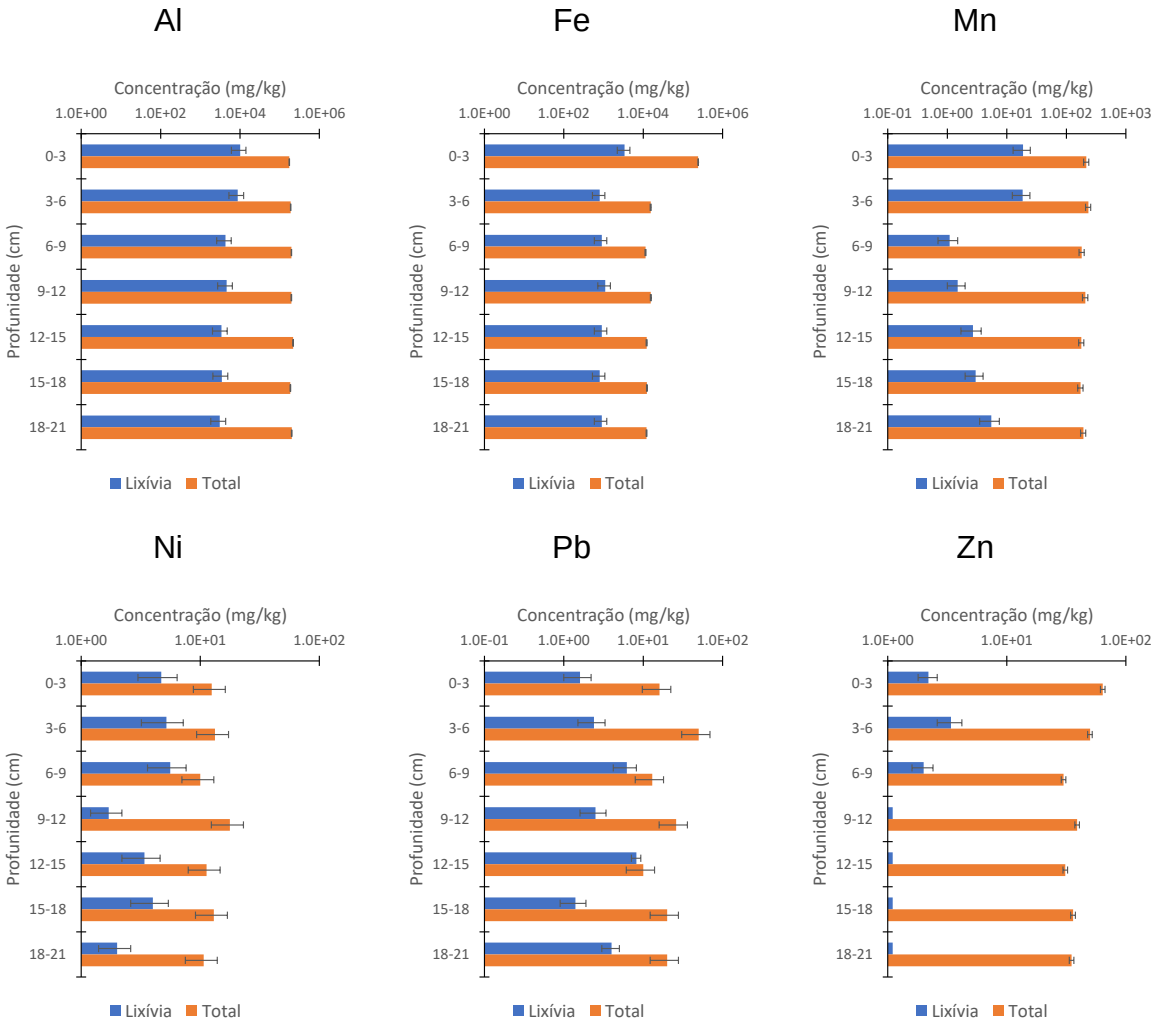
As concentrações do diagnóstico histórico nos três testemunhos coletados foram discutidas abaixo. No testemunho 1, as concentrações totais e lixiviadas de Al, Fe, Mn e Ni possuíram teores próximos (Figura 21), indicando que estes elementos químicos estão associados fases minerais de fácil remoção no ambiente. Entretanto, esta observação não ocorreu para Zn, que possuiu uma discrepância nos valores de concentração total com relação ao lixiviado (Figura 21).

No testemunho 2, apesar da manutenção entre as similaridades de concentração totais e lixiviadas dos elementos químicos Al, Fe, Mn e Ni, também foi observado um aumento da concentração lixiviada do Zn. Esta observação é corroborada pelo fato deste testemunho estar localizado na zona de influência do fosforito uranífero, provavelmente gerando um aumento na biodisponibilidade do Zn em termos históricos (Figura 22).

No testemunho 3 – EAMPE, ocorreu a mesma relação observada para o testemunho 2. As concentrações históricas dos elementos químicos Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn mantiveram-se semelhantes com relação às frações total e lixiviada (Figura 23).

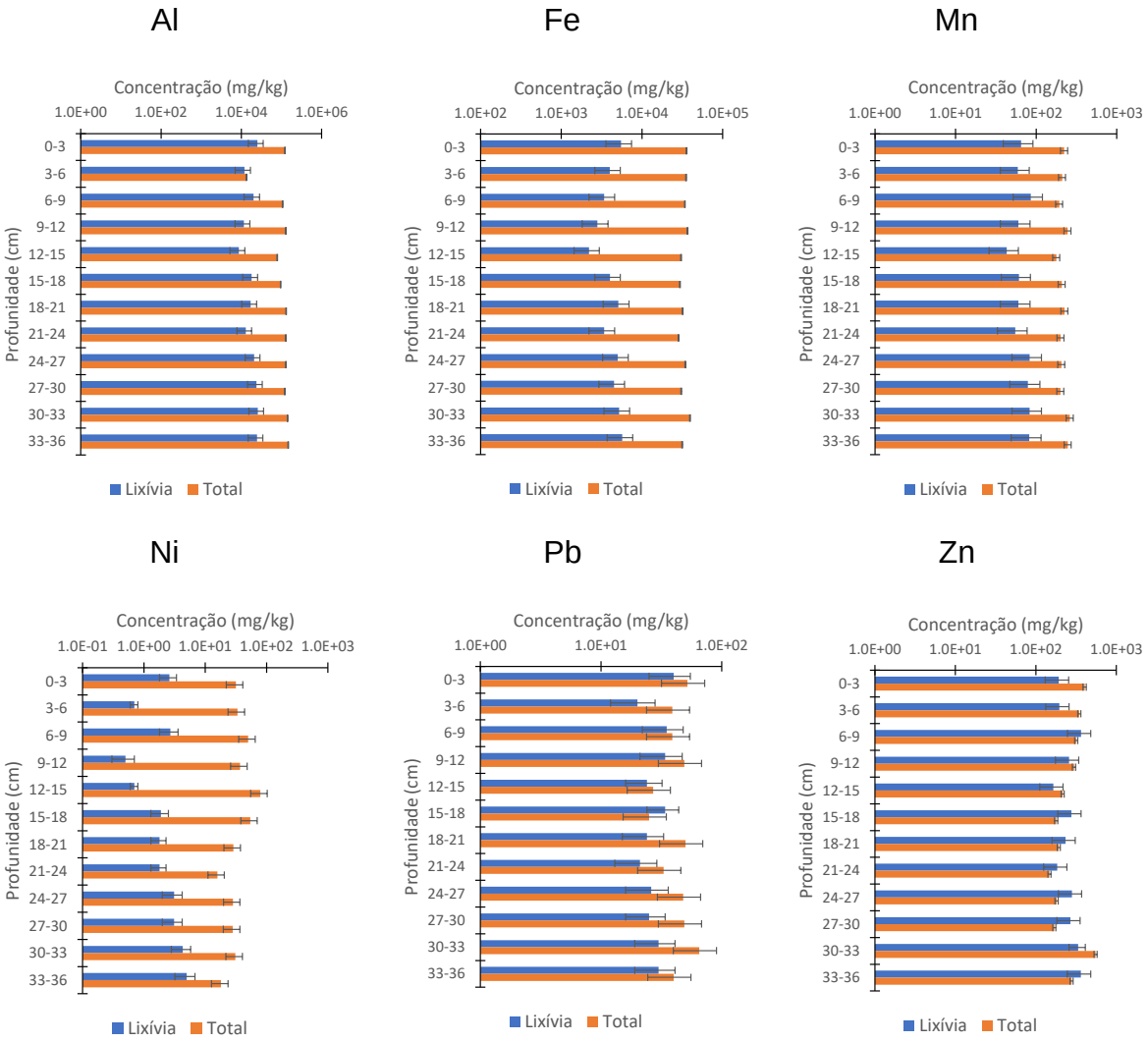
A relação histórica dos elementos químicos investigados nos três testemunhos demonstrou que a concentração dos teores totais e lixiviados se mantiveram proporcionais historicamente, com exceção do Zn, em que a concentração foi dominada pela influência da região de ocorrência do fosforito uranífero. No testemunho 1, região mais preservada, foi detectada a influência geológica da Formação Barreiras, que influenciam diretamente nos teores de Al, Fe e Mn. A partir dos testemunhos 2 e 3, as concentrações históricas de Pb e Zn foram influenciadas pela ocorrência de fosforito.

Figura 21 – Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 1.



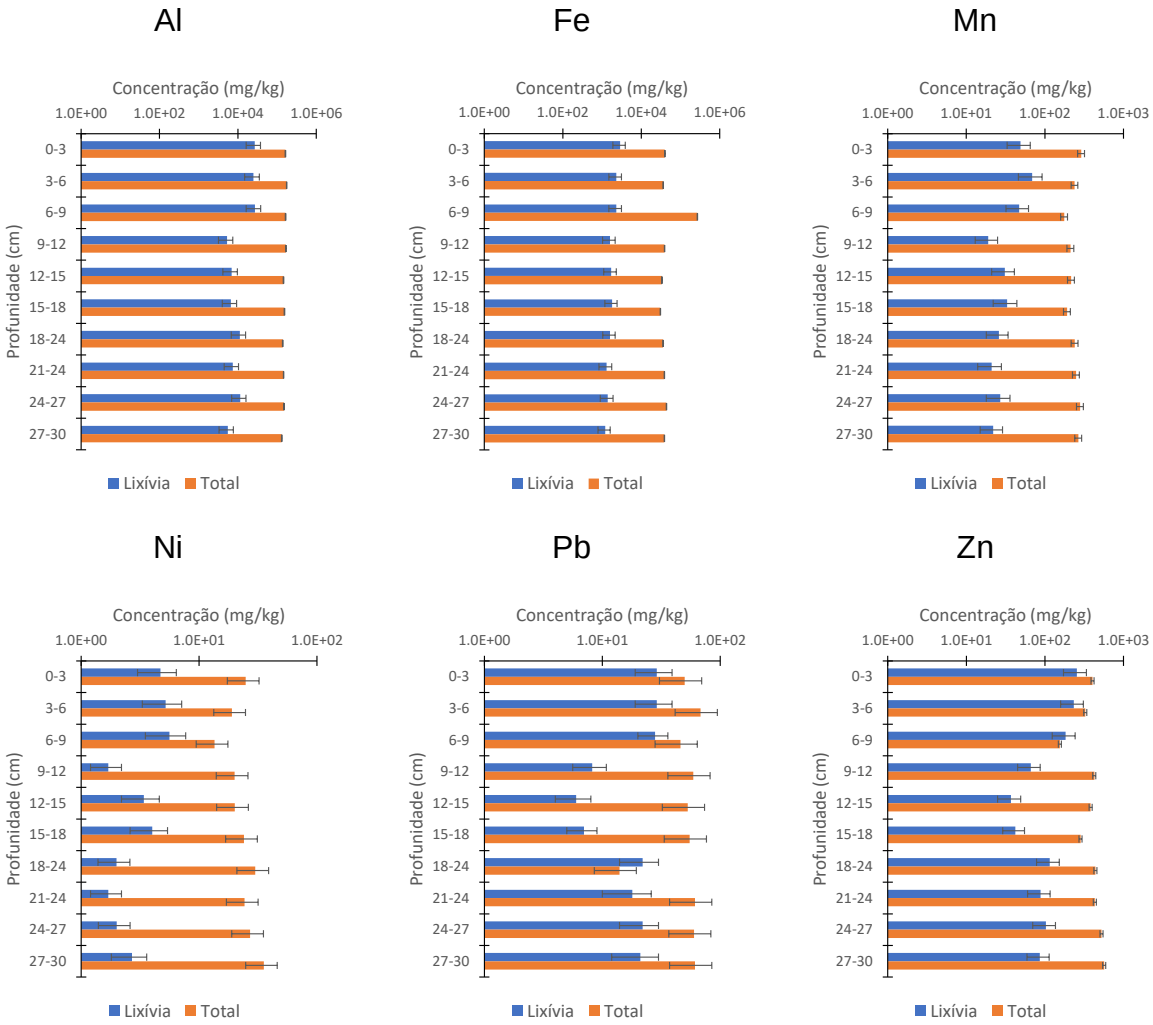
Fonte: O autor (2020)

Figura 22 – Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 2.



Fonte: O Autor (2020)

Figura 23 – Comparação entre as concentrações obtidas pelo método da lixívia e os teores totais dos metais para o testemunho 3.



Fonte: O Autor (2020)

7.3 DIAGNÓSTICO RECENTE DA BACIA HIDROGRAFICA DO RIO BEBERIBE

A determinação dos parâmetros físico-químicos na água do rio Beberibe indicou severa influência dos agentes naturais e antropogênicos que agem diretamente no Rio Beberibe (Apêndice A).

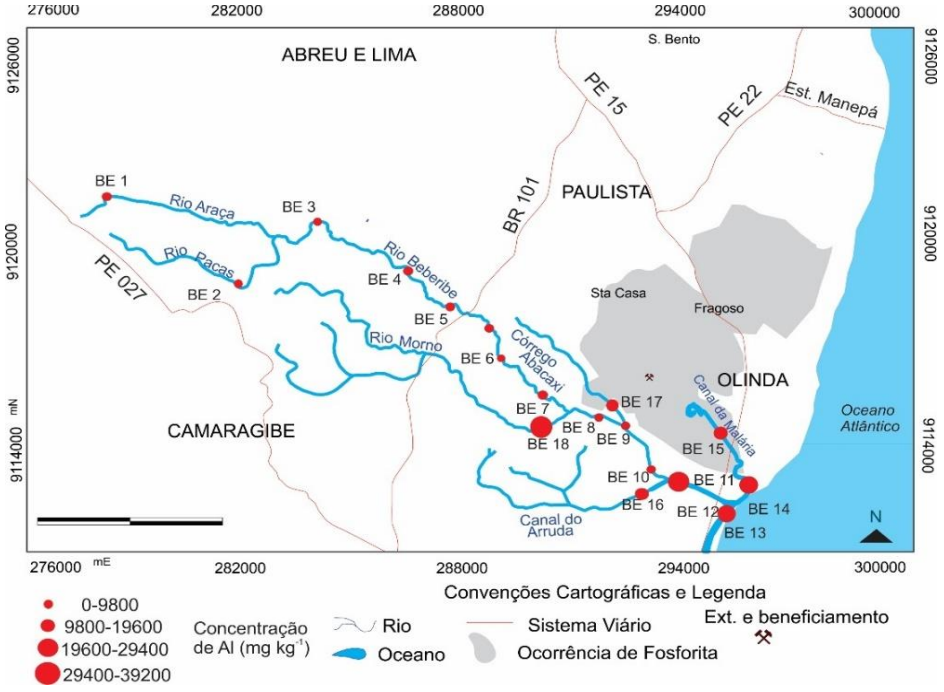
Os valores de pH foram afetados diretamente pela pluma salina, cujos resultados maiores que 7 foram encontrados nos pontos de coleta mais distais (BE11 a Be13). Os valores nos canais adjacentes apresentaram pH próximos a 7 devido à forte influência fluvial nestes rios adjacentes.

A condutividade manteve-se baixa nas regiões proximais do alto Beberibe, enquanto aumentou substancialmente nas regiões do médio e baixo Beberibe, devido

a influência do mar com valores cerca de 1000 vezes maiores (BE12 a BE15). Também se observou a influência da estação de tratamento de esgoto e lixão que ali existem sobre os parâmetros físico-químicos, com exceção da temperatura, que se manteve constante em todas as amostras de água coletadas (Apêndice A).

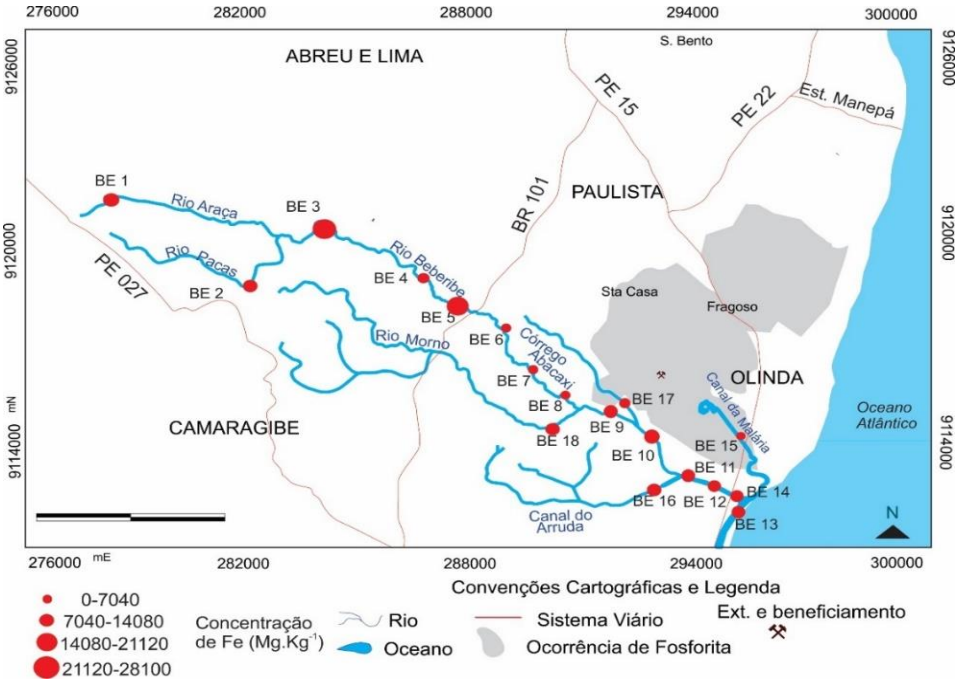
Para os sedimentos superficiais de fundo, foram elaborados mapas com a distribuição espacial de concentrações prontamente disponíveis. Alumínio (Figura 24) e ferro (Figura 25) claramente apresentaram a acumulação diferenciada nos sedimentos de fundo. Por exemplo, o ponto BE18 apresentou concentrações na ordem de 39.200 $mgkg^{-1}$ para Al. As maiores concentrações de Fe foram observadas nos pontos BE03 (Figura 24) na ordem de 28.100$mgkg^{-1}$ respectivamente. O valor máximo de Al encontrado na estação BE18 foi associado à existência de metalúrgica, o que sugere uma origem antrópica para este elemento químico. Ferro mostrou valores maiores nas regiões mais preservadas do Rio (APA Aldeia-Beberibe), o que sugere a contribuição das unidades da Formação Barreiras como principal fonte para este elemento químico.

Figura 24 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Al.



Fonte: O Autor (2020) Modificado de CPRH (2003).

Figura 25 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Fe.

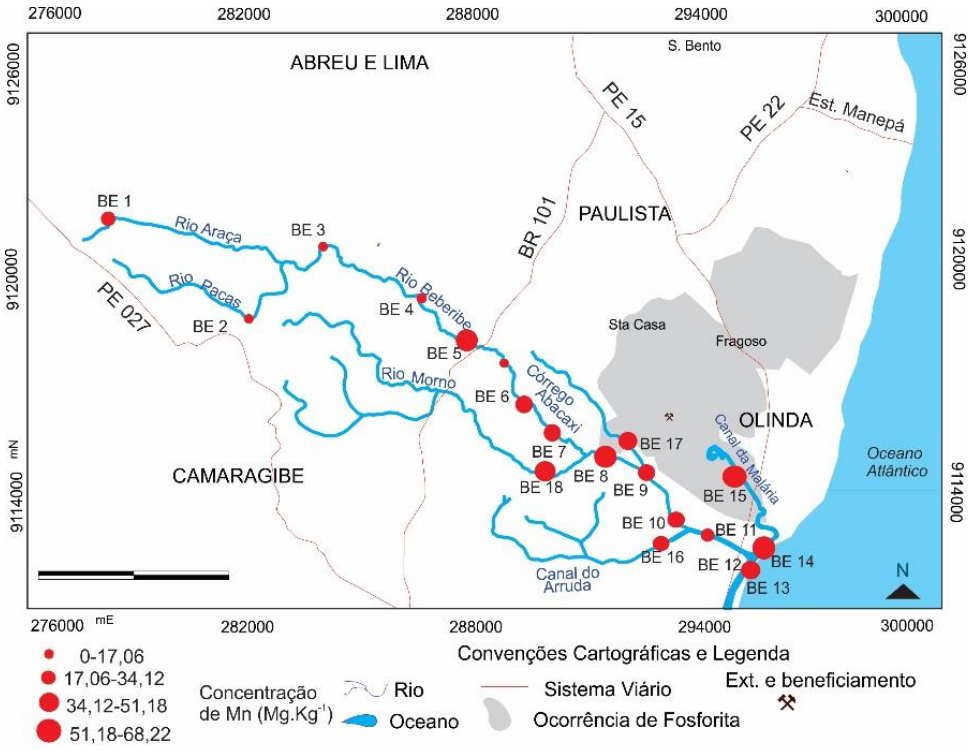


Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

O mapa obtido para Mn (Figura 26) mostrou padrão de distribuição, em que o elemento químico se tendeu a acumular nas regiões de desembocadura do Rio com valores máximos de 68,2 mg kg^{-1} na estação BE14. Este elemento químico foi associado no Rio Beberibe às argilas contendo óxidos de Fe e Mn de origem geológica. Cobre apresentou valores máximos da ordem de 83,5 mg kg^{-1} na estação BE10 e 71,8 mg kg^{-1} na estação BE17 (Canal Lava-tripas) conforme mostra a Figura 27.

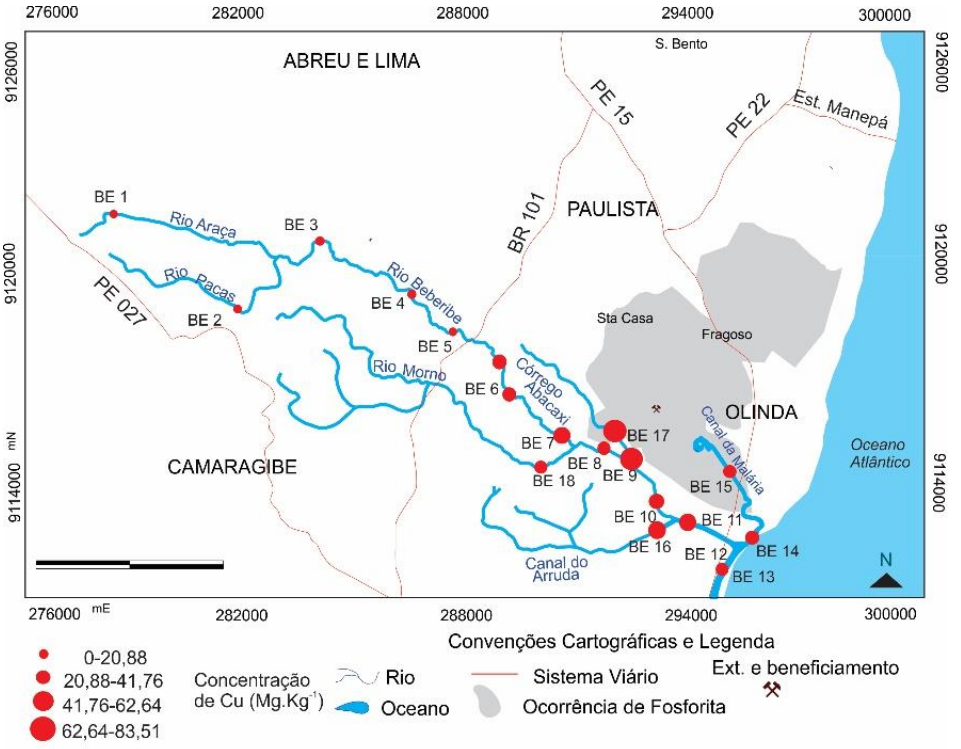
Cobre apresentou valores maiores próximos à estação de tratamento de esgoto e à indústria de parafusos. Este elemento químico possuiu valores 50 vezes maior para os sedimentos superficiais com relação às concentrações encontradas no testemunho (Seção 7.4), o que denotou uma origem antropogênica para este elemento químico.

Figura 26 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Mn.



Fonte: O Autor (2022). Modificado de CPRH (2003).

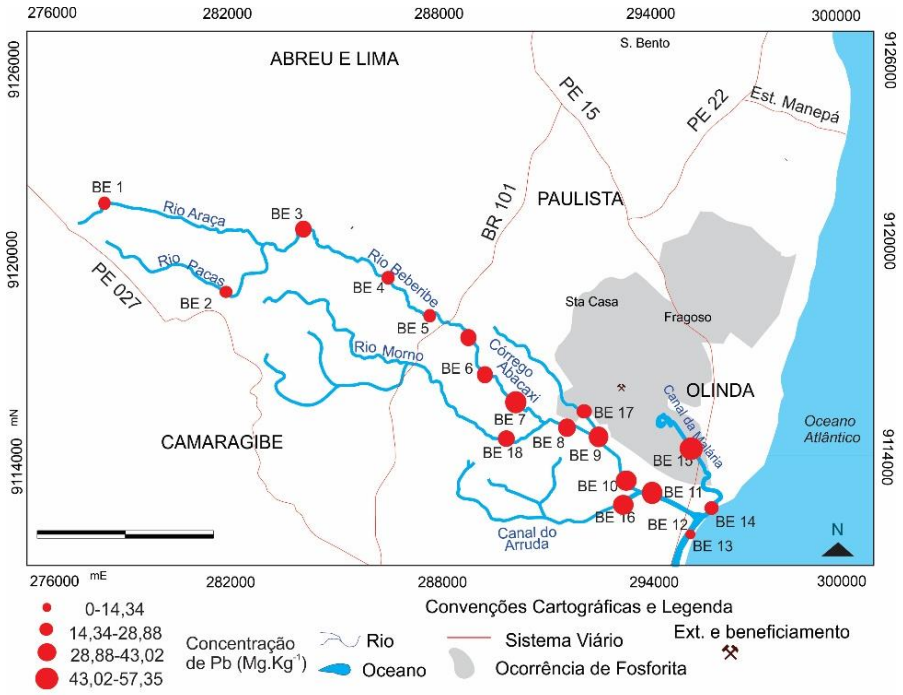
Figura 27 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cu.



Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

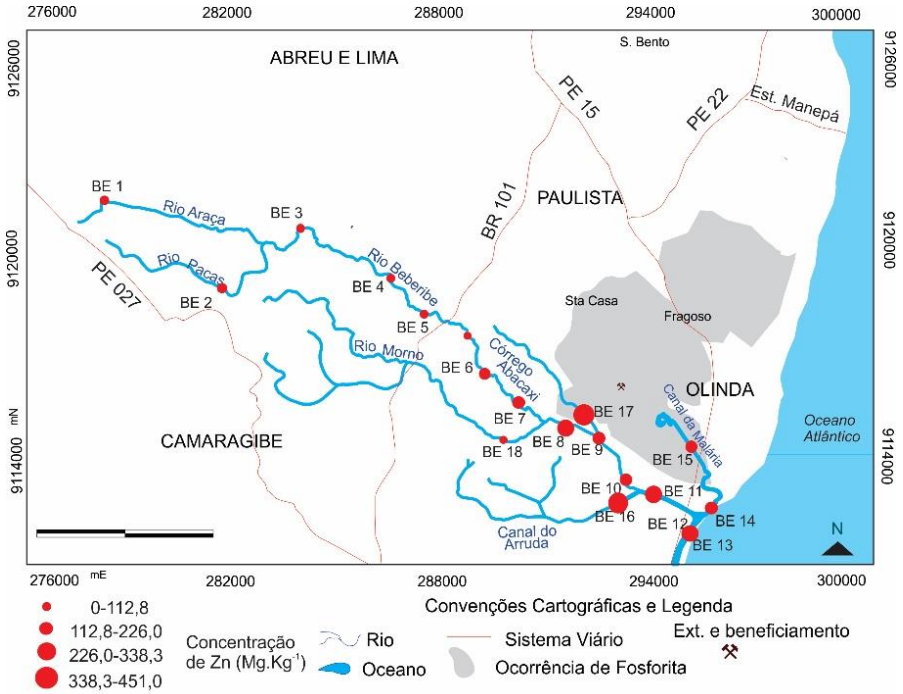
Os elementos Pb (Figura 28) e Zn (Figura 29) apresentaram valores similares de concentração na estação BE12 e BE11 da ordem 57,4 mg kg^{-1} e 451 mg kg^{-1}, respectivamente. Esta associação geoquímica foi associada nesta pesquisa predominantemente à fonte geogênica do fosforito uranífero da Formação Itamaracá, uma vez que Cu-Pb-Zn, é uma associação geoquímica comum em rochas carbonáticas /calcárias (Rollinson,1993). Chumbo, além da contribuição geológica, possuiu também provavelmente origem antropogênica ligada às atividades industriais metalúrgicas existentes na área de estudo, com base nos dados da distribuição espacial (Figuras 28 e 29) e em perfil de testemunhos vistos nos Apêndices B, C, D, E, F, G, H e I.

Figura 28 – Mapa da Bacia do Rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Pb.



Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

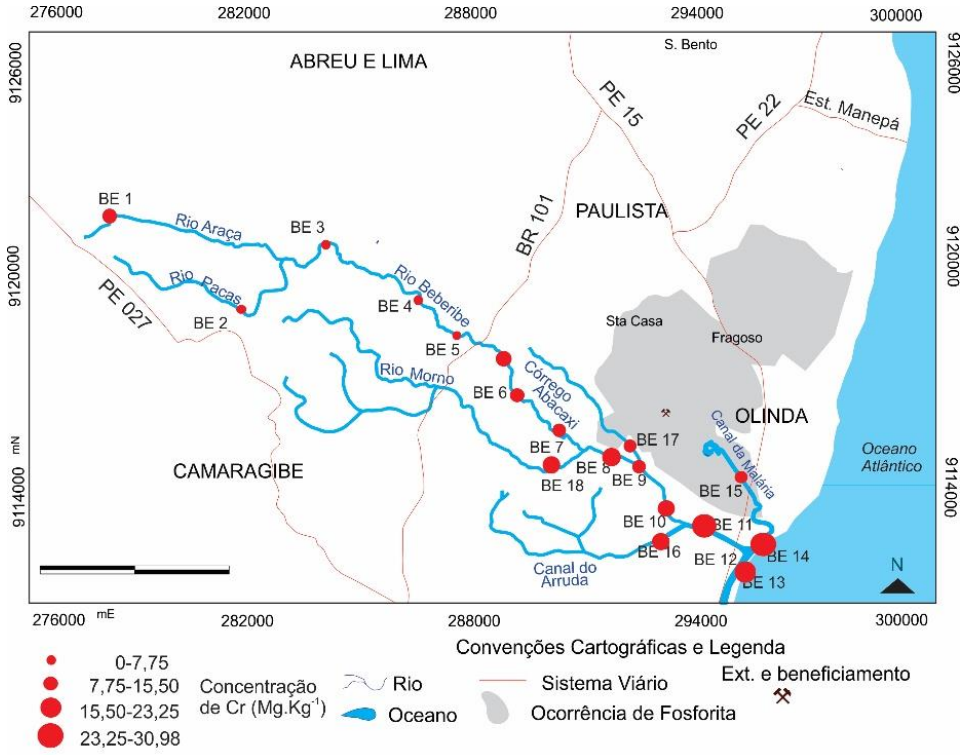
Figura 29 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Zn.



Fonte: O Autor (2020)**.** Modificado de CPRH (2003).

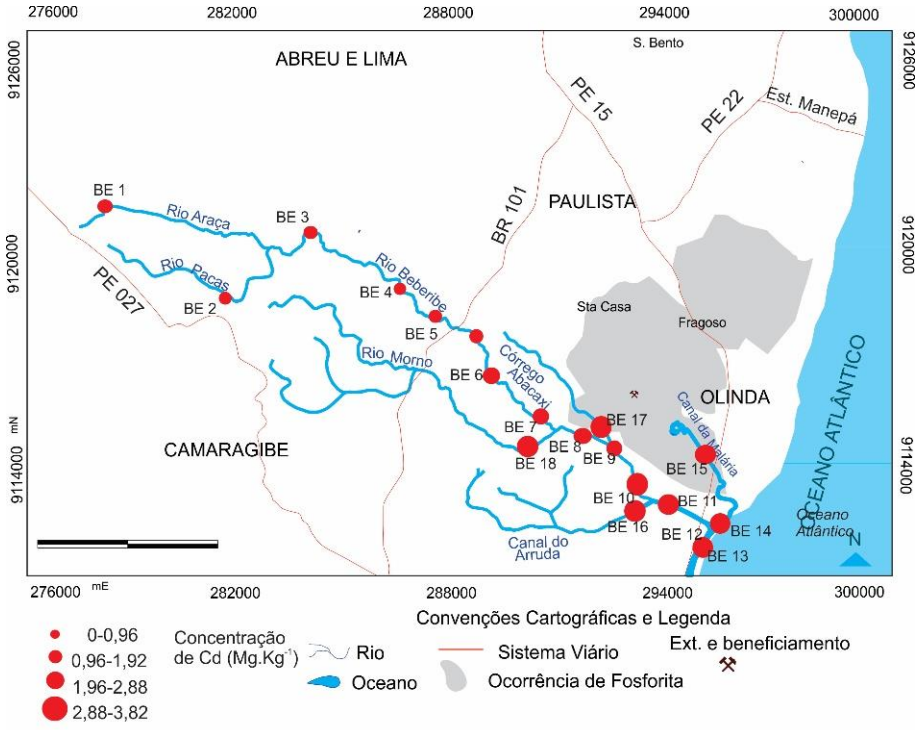
Para Cr e Cd, foi encontrada uma tendência ao acúmulo desses elementos químicos na desembocadura do Rio Beberibe (Figura 30 e 31, respectivamente) no encontro com os Rio Capibaribe, Canal da Agamenon Magalhães, Canal da Malária e do terminal portuário do Recife (fertilizantes e açúcar). As concentrações desses elementos químicos atingiram 31 mg kg^{-1} e 3,8 mg kg^{-1} nas estações BE13 e BE12, respectivamente. As concentrações de Cr, por apresentar valores elevados pontualmente na desembocadura do rio e por estar próximo a fontes contaminantes (Curtumes, Porto, Terminal de combustíveis), foram associadas a uma origem antropogênica.

Figura 30 – Mapa da Bacia do rio Beberibe* com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cr.



Fonte: O Autor (2020). *Modificado de CPRH (2003).

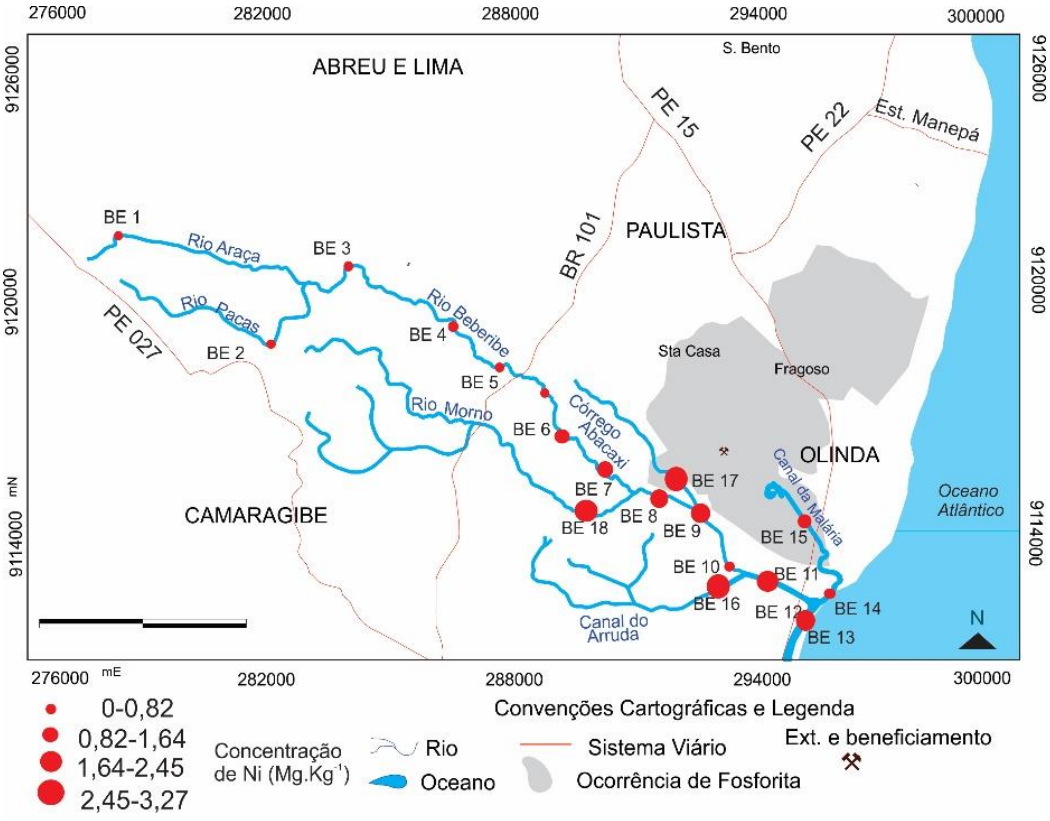
Figura 31 – Mapa da Bacia do rio Beberibe* com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Cd.



Fonte: O Autor (2020). *Modificado de CPRH (2003).

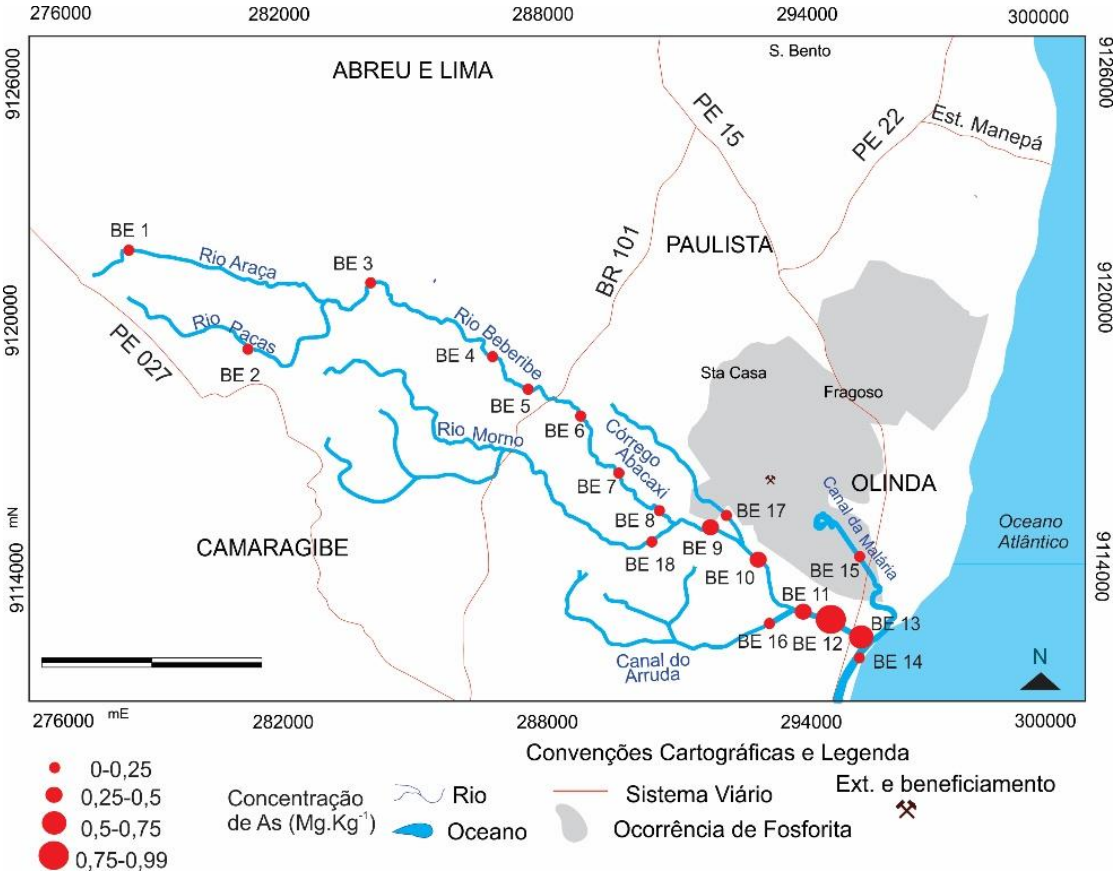
Para Ni, valores detectáveis foram somente encontrados nas regiões distais e nos afluentes do Rio Beberibe com concentrações na ordem de 3,3 mg kg^{-1}na estação BE11 próximo ao Curtume Santa Maria (Figura 31). Arsênio apresentou valores mais elevados da ordem de 0,99 mg kg^{-1} na estação BE12 próximo ao Memorial Arcoverde (Figura 32). O aparecimento de Ni pôde ser associado às atividades metalúrgicas, enquanto As foi associado à contribuição da Formação Barreiras para sedimentos enriquecidos nesse elemento químico. Entretanto, contribuições antropogênicas também deveriam ser levadas em consideração devido à presença de indústrias químicas, ETE e indústrias têxteis circunvizinhas, que utilizam este elemento químico em seus processos produtivos. Por isso, foi aplicada a análise de agrupamento nas variáveis medidas para facilitar o apontamento de fontes de elementos químicos para os sedimentos (Seção 7.3.3).

Figura 32 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico Ni.



Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

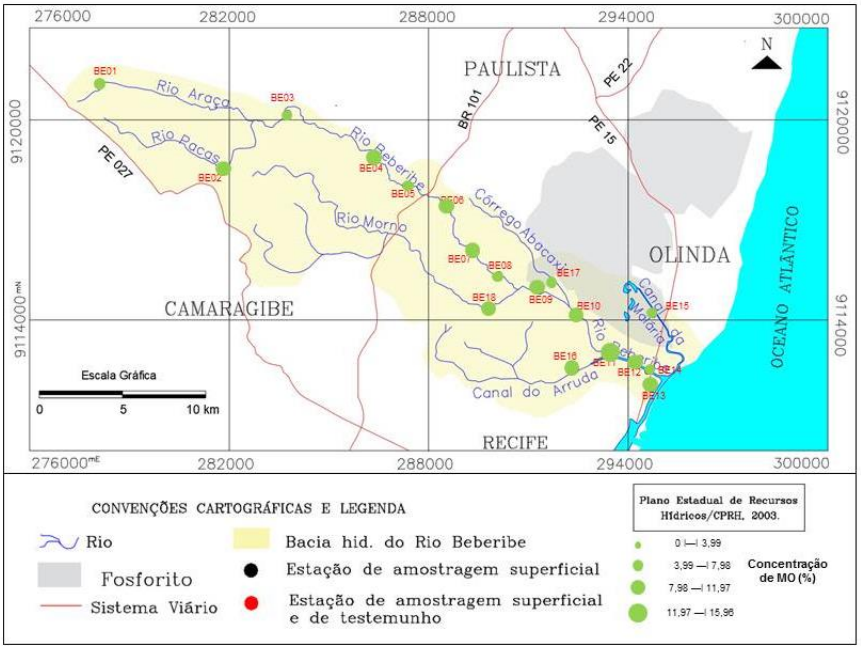
Figura 33 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações do elemento químico As.

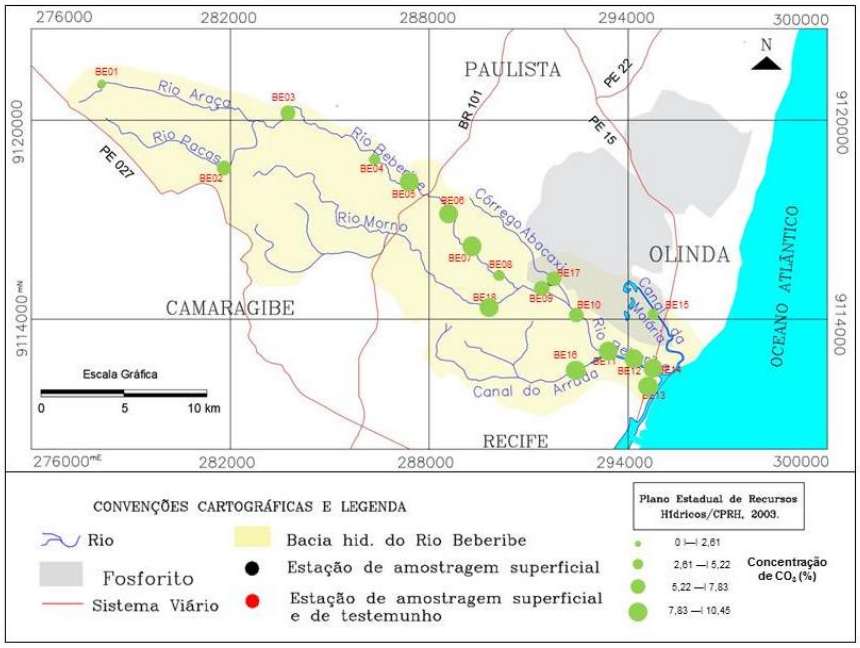


Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

Os mapas da distribuição de MO e carbonatos encontram-se na Figura 34, cujos valores atingiram 16% e 11%, respectivamente, nas amostras coletadas no baixo Beberibe, o que sugeriu uma maior acumulação de matéria orgânica nas regiões de desembocadura do rio bem como uma maior influência carbonática associada às condições transicionais a marinhas.

Figura 34 – Mapa da Bacia do rio Beberibe com as estações de coleta e as concentrações de Matéria Orgânica e Carbonatos totais.





Fonte: O Autor (2020). Modificado de CPRH (2003).

Os resultados obtidos para o Rio Beberibe foram comparados com outros três rios que compõem o grupo GLI (pequenos rios litorâneos) do Estado de Pernambuco. Estes rios apresentam similaridades em seus regimes de chuvas e nos aspectos geológicos de suas bacias. Na Tabela 3, constam as concentrações dos elementos químicos com os valores máximos obtidos para cada rio. Os rios usados nesta

comparação foram os rios Botafogo, Timbó e Paratibe, que compõem o grupo GL1. Estes rios foram escolhidos por existirem semelhanças nos aspectos geológicos e climáticos.

Tabela 11 – Concentrações dos elementos químicos em mg kg^{-1} dos sedimentos de fundo dos rios Beberibe, Timbó, Botafogo e Paratibe.

Elementos Químicos	EDXRF Rio Beberibe	Rio Beberibe	Rio Timbó	Rio Botafogo	Rio Paratibe
Al	169.059	39.200	-	15.800	13.418
Fe	67.300	28.100	1.150	8.700	6.518
Mn	1.251	68,2	-	150	83,8
As	-	0,99	9,7	9,1	1,05
Cu	-	83,5	-	23,7	36,0
Pb	61,0	57,4	-	28,4	25,1
Zn	746,0	451,0	35,0	63,0	226
Cr	-	31,0	30,0	82,1	19,7
Ni	50.1	3,3	-	-	3,67
Cd	-	3,8	-	0,2	4,66
Técnica	EDXRF	AAS HCl 0,5M	Ativação Neutrônica	HNO_3+H_2SO_4 +H_2O_2	AAS HCl 0,5M
Referência	Este trabalho		Carvalho (2014)	Lima (2008)	Pontes (2019)

Fonte: O Autor (2020).

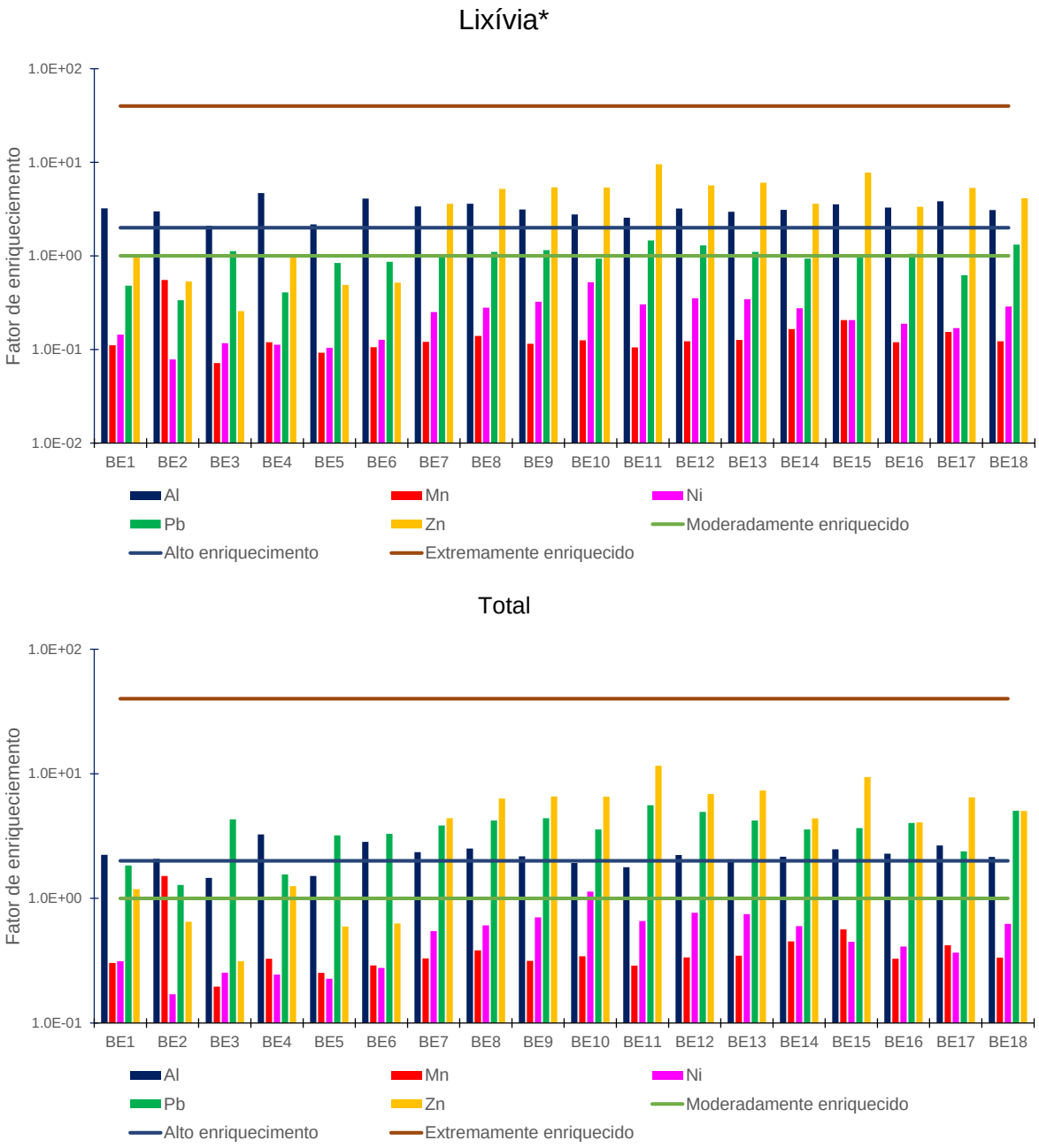
No Rio Botafogo, foi utilizado um ataque químico forte a partir do emprego de HNO_3, H_2SO_4 e H_2O_2, enquanto, no Rio Timbó, foi utilizada a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental - INAA para a quantificação da concentração total dos elementos químicos nos sedimentos dos fundos. Quanto ao Rio Paratibe, utilizou-se da mesma técnica empregada no Rio Beberibe. Para comparar os Rios Botafogo e Timbó, utilizou-se dos resultados obtidos por EDXRF, cujas concentrações foram totais de cada elemento químico, enquanto a comparação com os dados do Rio Paratibe foi realizada a partir dos resultados obtidos por lixiviação.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, o Rio Timbó apresentou concentrações inferiores para Fe e Zn quando comparadas com as dos sedimentos do Rio Beberibe. Os elementos químicos Al, Fe, Mn, Pb e Zn no Rio Beberibe apresentam concentrações bem mais expressivas que as encontradas no Rio Botafogo. Quando se comparou o Rio Beberibe com o Rio Paratibe, somente os elementos químicos As e Cd no Rio Beberibe apresentaram-se com concentrações menores que no Rio Paratibe. Os teores dos demais elementos químicos estudados estiveram bem mais elevados que no Rio Paratibe (10 vezes). Estas comparações efetuadas entre os rios componentes do grupo GL1 (pequenos rios litorâneos) demonstraram que os rios Botafogo e Beberibe estão bem mais impactados que o Rio Timbó e o Rio Paratibe. Comparando-se em uma escala descrescente, pôde-se dizer que, quanto aos sedimentos de fundo, os rios apresentaram a seguinte ordem em grau de contaminação: Beberibe > Botafogo > Paratibe >Timbó. Estas concentrações mais elevadas de alguns elementos químicos foram provavelmente reflexo das atividades industriais ali existentes e do tipo de ocupação do solo ao longo de suas bacias.

7.3.1 Avaliação da contaminação ambiental

A avaliação de contaminação realizada a partir do Fator de Enriquecimento (SHUTERLAND, 2002) indicou que as frações lixiviadas dos elementos Mn, Ni e Pb foram pouco/moderadamente enriquecidos nos sedimentos superficiais, enquanto Al e Zn encontraram-se altamente enriquecidos no ambiente (Figura 35). Na fração total, os elementos químicos Mn e Ni apresentaram pouco enriquecimento, enquanto Al, Pb e Zn apresentaram-se altamente enriquecidos (Figura 35). Nota-se, ainda, o baixo enriquecimento de Zn nas amostras BE01 a BE06, região mais preservada da atividade antrópica e de não influência do fosforito uranífero na área de estudo. Contudo, nesta mesma região, houve um predomínio de enriquecimento em Al e Fe.

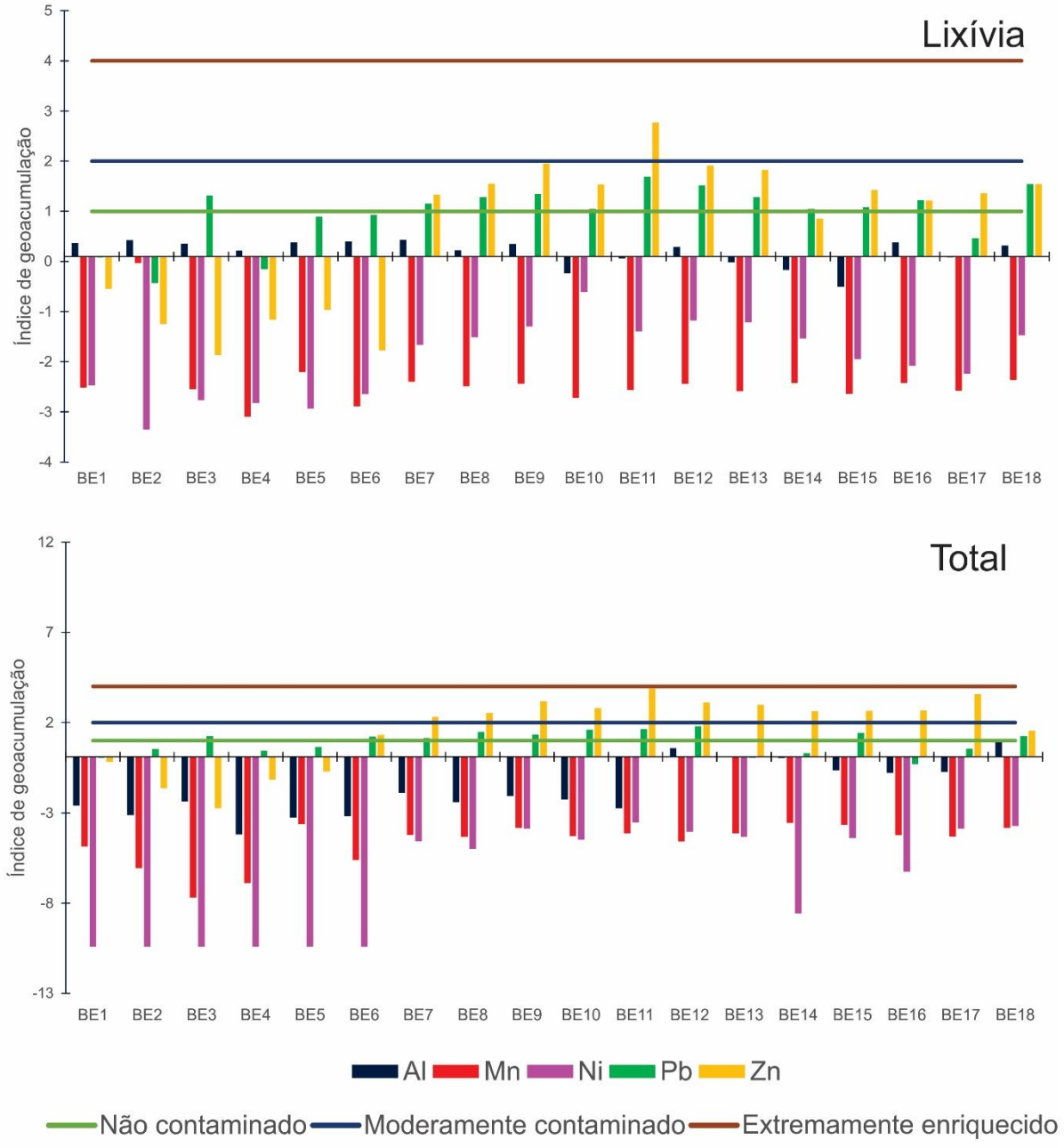
Figura 35 – Fatores de enriquecimento para as amostras superficiais do Rio Beberibe, considerando os ataques da Lixívia e Total.



Fonte: O Autor (2020).

O Índice de Geoacumulação para as amostras superficiais revelou na fração da lixívia que Pb e Zn apresentam-se moderadamente contaminados a partir do ponto BE07 (Figura 36). Quanto aos dados da fração total, este comportamento foi semelhante para Pb, estando os sedimentos superficiais moderadamente contaminados, e, para Zn, moderado/extremamente contaminados.

Figura 36 – Índice de geoacumulação para as amostras superficiais do Rio Beberibe considerando as concentrações da lixívia e totais por EDXRF



Fonte: O Autor (2020).

Os parâmetros de contaminação ambiental aqui analisados indicaram uma contaminação na área de estudo detectada pelas concentrações de Pb e Zn, embora estes elementos químicos tenham sido sempre associados predominantemente à origem geológica (fosforito uranífero). Entretanto, a existência de fontes poluidoras

como lixões, estações de tratamento de esgoto, fábrica de pigmentos e metalúrgicas na área estudada sugerem uma contribuição antropogênica no que diz respeito ao aumento das concentrações destes elementos químicos no ambiente.

7.3.2 Análise multivariada

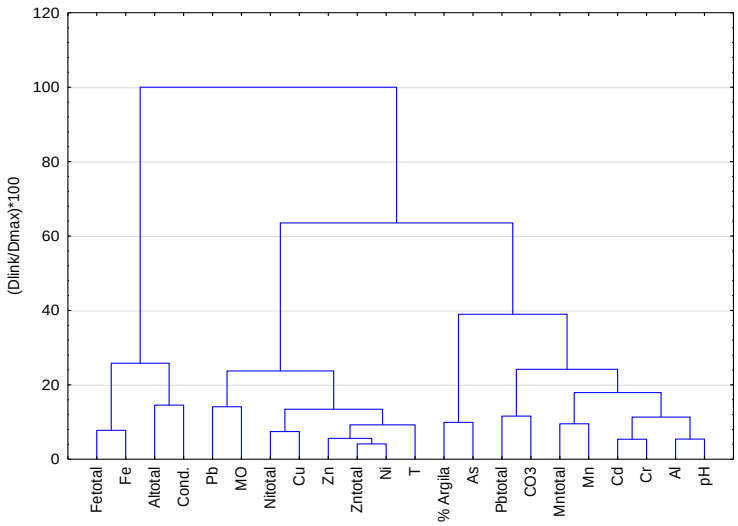
Aos dados dos sedimentos de fundo superficiais, foi aplicada a análise de agrupamento a partir de dendrograma (medida de distância = *chebychev*; algoritmo de agrupamento = *Ward's method*). O dendrograma da Figura 37 agrupou as variáveis determinadas nos sedimentos superficiais em três grandes grupos:

I. Grupo terrígeno/marinho/contaminantes: formado por argila, carbonatos, pH, concentrações totais de Pb e Mn e as frações lixiviadas de As, Al, Cd, Cr e Mn. Cd e Al podem estar associados a impactos antropogênicos

II. Grupo de contaminantes: formado matéria orgânica (proveniente possivelmente da carga de efluentes domésticos e industriais), frações lixiviadas de Cu, Ni, Pb e Zn e os teores totais de Ni e Zn. Cogitou-se também ter a contribuição do fosforito uranífero para esse agrupamento com base nas concentrações de Zn.

III. Grupo terrígeno/marinho: formado pelos teores totais de Al e Fe, a fração lixiviada de Fe e a condutividade.

Figura 37 – Dendrograma para as variáveis medidas nos sedimentos superficiais.

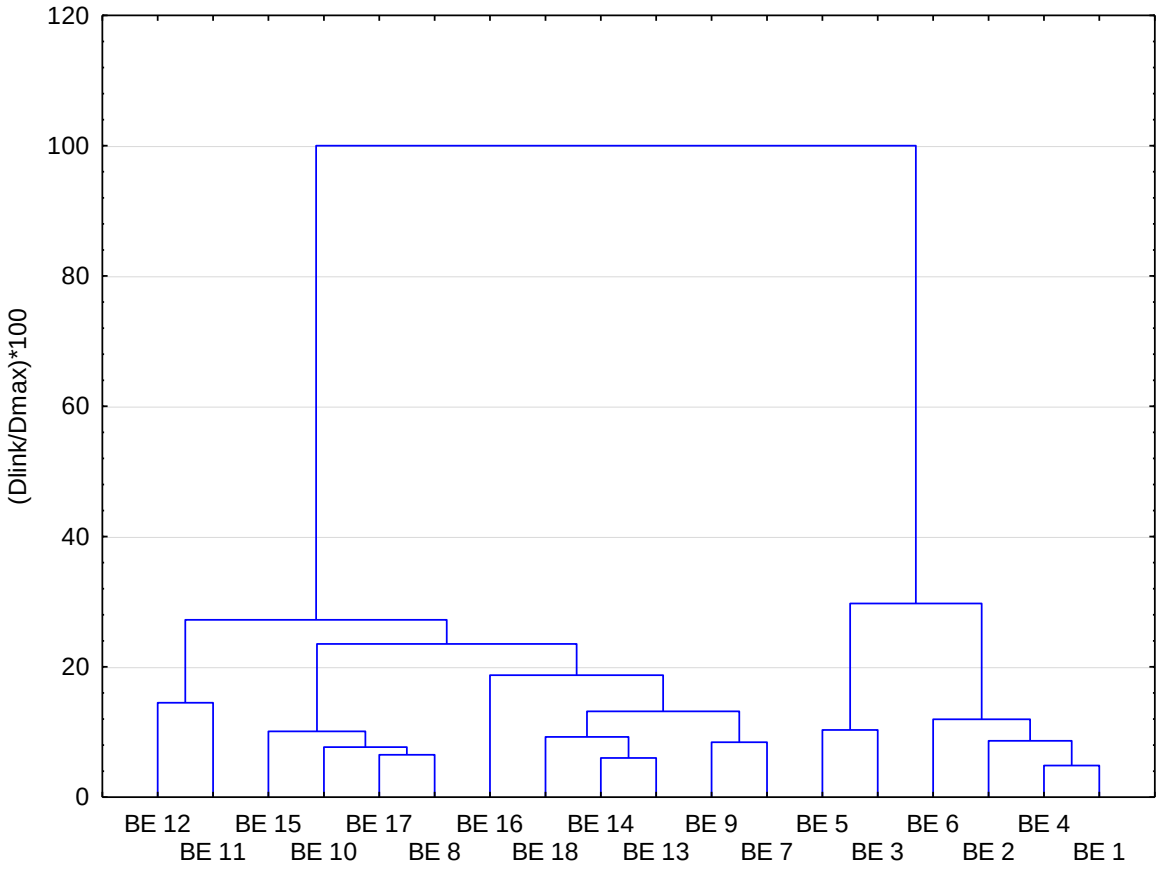


Fonte: O Autor **(**2020**)**.

A associação entre Cd e Zn seria considerada à origem geológica da mina de Fosfato existente na região de estudo, contudo, esses elementos químicos não apresentaram associação de acordo com a análise de agrupamento para os sedimentos de fundo superficiais, indicando fontes diversas além do próprio fosforito uranífero (Figura 37).

O dendrograma da Figura 38 mostra os resultados da análise de agrupamento para os pontos amostrados ao longo do Rio Beberibe para todas as variáveis estudadas. Foram observados dois grupos principais referentes ao Alto Beberibe, pontos BE01 a BE06, e ao Médio e Baixo Beberibe, demais pontos amostrados com exceção do BE07, que ainda poderia ser considerado como pertencente à região menos impactada.

Figura 38 - Dendrograma para os pontos amostrados ao longo do Rio Beberibe.

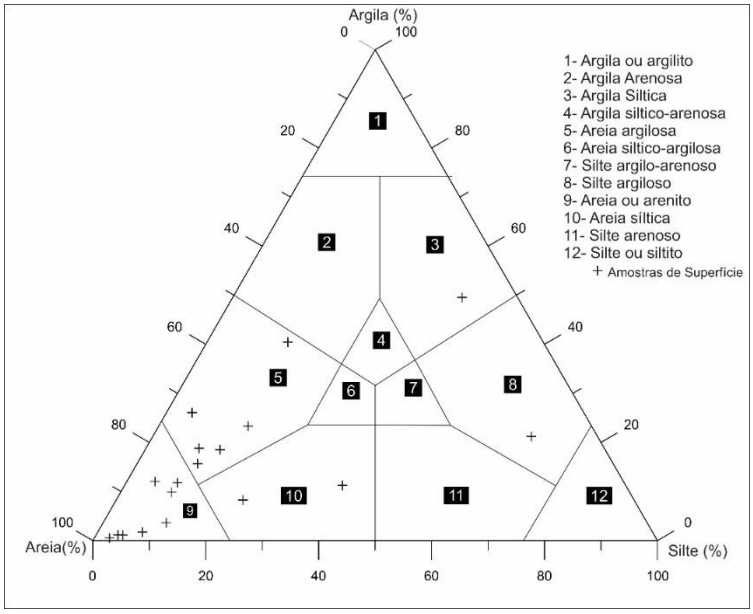


Fonte: O Autor (2020).

7.3.3 Granulometria

De acordo com o diagrama da Figura 39, os maiores teores da fração argila foram localizados nos pontos BE01, BE04, BE12, BE16 com 40,5%, 26,1%%, 49,6% e 23,3% respectivamente. Os dois primeiros pontos foram localizados dentro da APA (Aldeia - Beberibe), enquanto BE01 foi localizado numa das nascentes num lago no riacho Araçá, área bem preservada com bastante vegetação e hidrodinâmica baixa (Figura 40). O segundo ponto foi localizado dentro de uma pequena barragem utilizada pela Compesa para a captação de água empregada no abastecimento público. Neste ponto, também foi observada uma hidrodinâmica baixa com pouca influência de correnteza, o que favoreceu a deposição da fração fina.

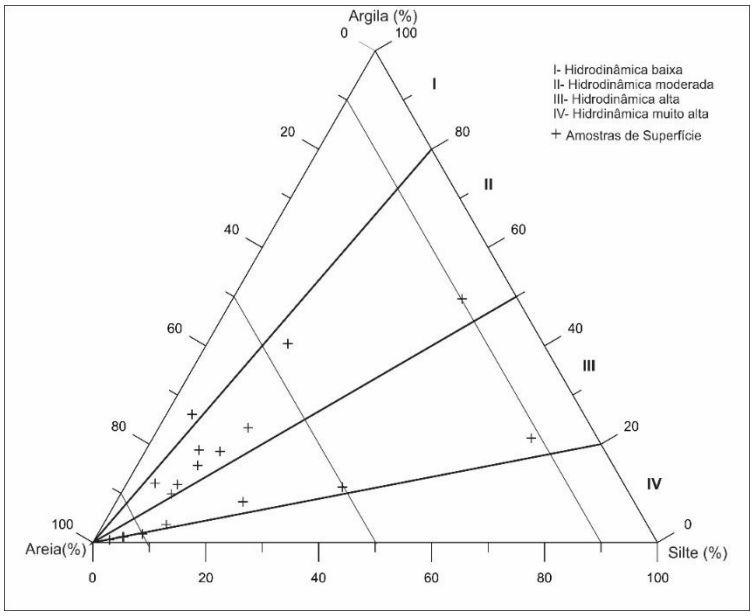
Figura 39 – Diagrama de Shepard (1954) para os sedimentos superficiais do Rio Beberibe.



Fonte: O Autor (2020)

O terceiro ponto referente a BE12 no memorial Arcoverde, à montante da desembocadura do Canal da Malária, quando o rio Beberibe sofre Gama-Peixinhos, também foi considerado de hidrodinâmica que variou de baixa a moderada, favorecendo a deposição de sedimentos finos argilosos. Os pontos com menor concentração de argila foram relacionados com as estações BE02, BE03, BE05, BE17 e BE18, locais com hidrodinâmica alta (Figura 40), cujos sedimentos ali existentes são constituídos essencialmente pela fração areia (Figura 39).

Figura 40 – Diagrama de Peijrup (1988) para os sedimentos superficiais do Rio Beberibe.



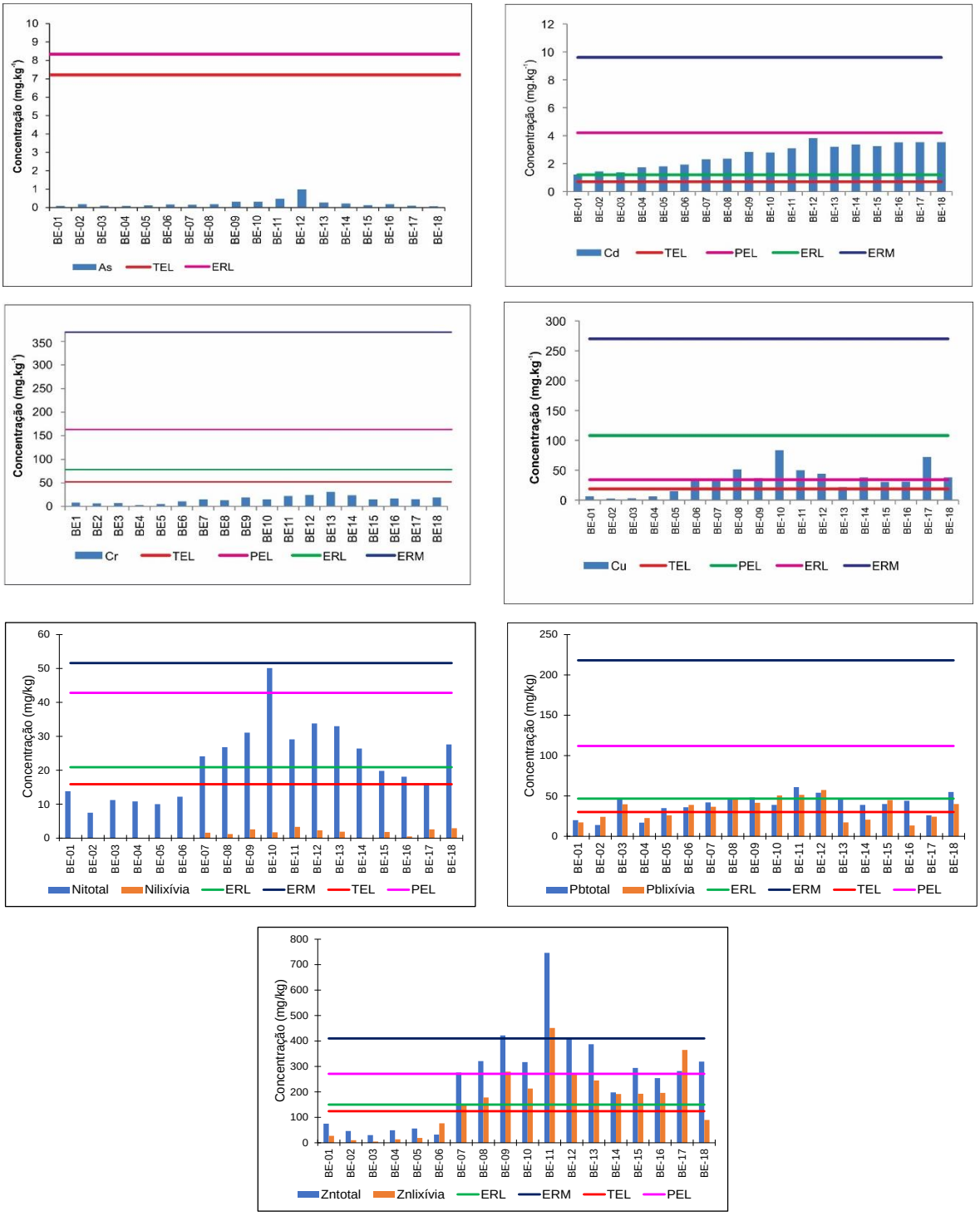
Fonte: O Autor (2020)

7.3.4 Impactos sobre a comunidade aquática

Como as agências Canadense (CANADIAN SEDIMENT QUALITY GUIDELINES, 2002) e a americana de proteção ambiental (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998) não estabeleceram critérios para a avaliação dos elementos químicos Al, Fe e Mn, a comparação com os valores de referências TEL/PEL e ERL/ERM das agências Canadense e U.S.EPA, respectivamente, foi realizada com as concentrações de As, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni e Cd quantificadas no sedimento de fundo no Rio Beberibe referente à Figura 41.

Embora esses parâmetros dessas agências tenham sido obtidos para extrações totais de elementos químicos em amostras integrais (fração total) e as concentrações obtidas no presente estudo tenham sido obtidas utilizando-se de uma extração com HCl 0,5M na fração fina (<63µm) do sedimento, resolveu-se, mesmo assim, fazer a comparação para se ter uma avaliação do potencial de impactos das concentrações dos elementos químicos lixiviadas. Considerou-se interessante esta comparação, pois caso alguma concentração obtida neste trabalho ultrapassasse os valores indicativos das agências internacionais, o elemento químico possuirá relevância para as comunidades biológicas que estarão propensas a absorvê-los mais facilmente.

Figura 41 - As, Cd, Cr, Cu, Ni (total e lixívia), Pb (total e lixívia) e Zn (total e lixívia) e os parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais.



Fonte: O Autor (2020)

As amostras dos sedimentos de fundo superficiais ao longo do Rio Beberibe, demonstraram que, próximo às nascentes, o rio apresentou bom estado de conservação devido à existência de matas ciliares, pouca urbanização e ao fato de

não existirem atividades industriais significativas que comprometeram a qualidade das águas e, por conseguinte, dos sedimentos superficiais (Figura 41). A partir da Rodovia BR 101, quando as águas ultrapassaram a da área de preservação ambiental (APA Aldeia-Beberibe) e chegaram ao Médio Beberibe e, ao Baixo Beberibe, as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn atingiram valores na ordem de 3,8 mg kg^{-1}, 84 mg kg^{-1}, 57 mg kg^{-1} e 451 mg kg^{-1}, respectivamente, ultrapassando os limites inferiores das agências internacionais.

Nas regiões localizadas aproximadamente a 7 km da linha de costa, o Rio começou a sofrer uma forte contribuição antropogênica por meio de efluentes de indústrias e despejo de esgotos. As concentrações desses elementos químicos começaram a aumentar nos sedimentos à medida que as águas do rio passaram a ser utilizadas para a destinação de rejeitos produzidos pelas possíveis fontes contaminadoras situadas nas proximidades do rio. Quando comparados com os limites estabelecidos, pôde ser avaliado o nível de vulnerabilidade que a comunidade aquática está sendo exposta em comparação aos parâmetros estabelecidos pelas agências ambientais internacionais.

Para os elementos químicos Cd, Cu e Pb como mostrados na Figura 41, suas concentrações nos sedimentos são consideradas possivelmente tóxicas de acordo com os limites estabelecidos pela USEPA, enquanto que para a agência canadense, esses elementos químicos pode causar um possível efeito adverso às comunidades biológicas, pois suas concentrações ultrapassaram os valores estabelecidos para o ERL e PEL estabelecidos pelas agências internacionais.

Para os elementos químicos Ni e Cr, suas concentrações obtidas nos sedimentos de fundo estiveram em um patamar abaixo dos parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais, indicando não haver feito adversos sobre os organismos vivos (Tabela 7). No entanto, o elemento químico Zn ultrapassou todos os limites propostos pelas agências ambientais conforme mostra a Figura 41. Desse modo, seus efeitos sobre as comunidades biológicas já devem estar ocorrendo. A presença de Zn em altas concentrações foi encontrada nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe de acordo com o trabalho realizado por Lyra (2016). Possíveis efeitos biológicos da acumulação de Zn em sedimentos em suspensão podem ser consultados em Mélo (2014) e Barbosa Santos (2016), cujas altíssimas concentrações de até 15.000 mg kg^{-1} foram encontradas em órgãos e indivíduos de moluscos gastrópodes de manguezais.

Apenas as concentrações de Cr, As e Ni foram consideradas seguras para as comunidades biológicas, pois os valores foram bastante inferiores aos critérios das agências ambientais internacionais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998; CANADIAN SEDIMENT QUALITY GUIDELINES, 2002). No caso de Ni, sete amostras estiveram abaixo do limite de detecção da técnica (0,60 mg kg^{-1}).

7.4 DIAGNÓSTICO HISTÓRICO A PARTIR DE PERFIS SEDIMENTARES.

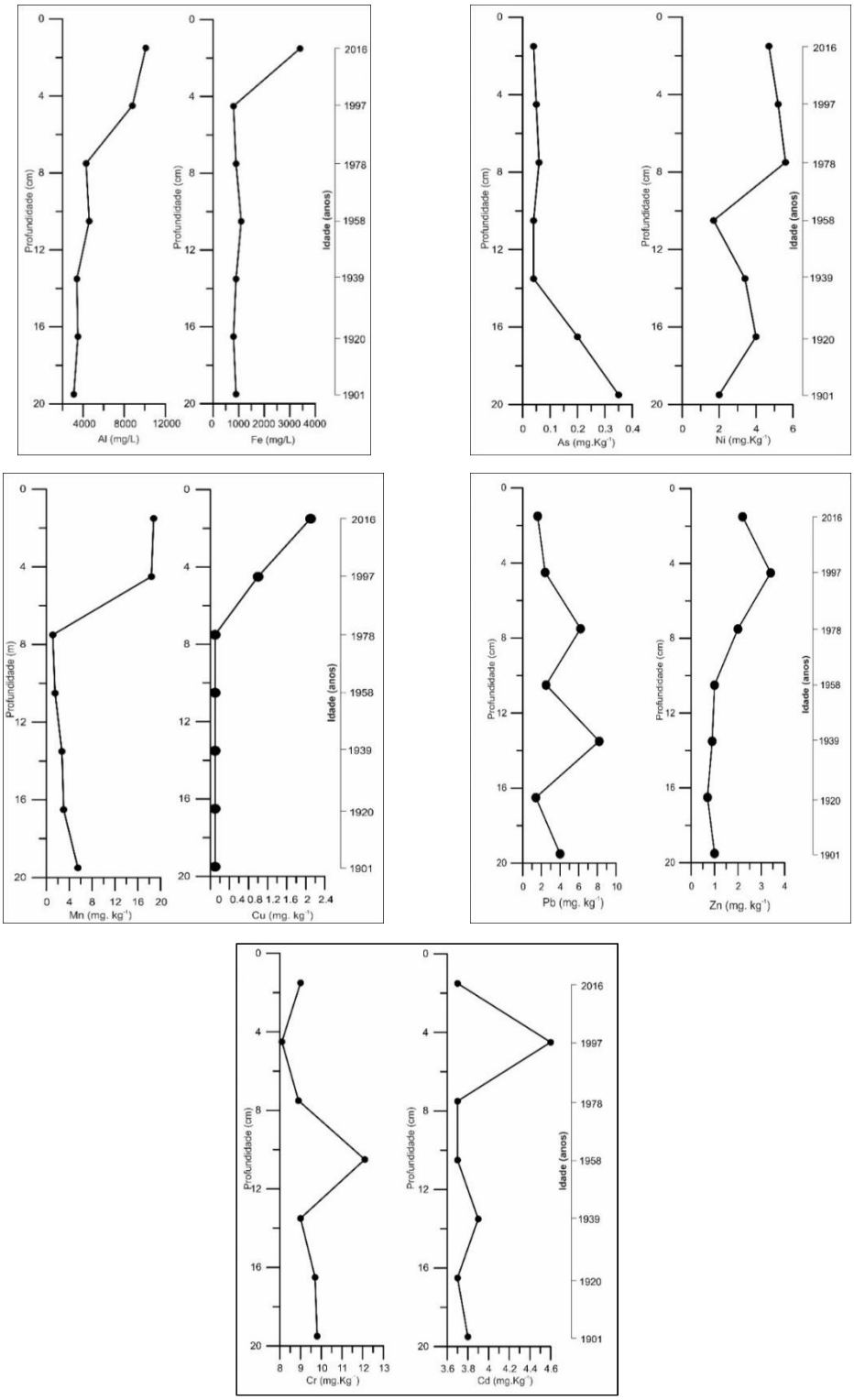
Com resultados obtidos nos testemunhos coletados no Rio Beberibe, foram elaborados gráficos relacionando as concentrações dos elementos químicos *vs* idade *vs* profundidade. As distribuições verticais ao longo dos anos das concentrações dos elementos químicos são descritas e avaliadas detalhadamente neste capítulo. As taxas de sedimentação foram estimadas em 0,16 cm ano^{-1} para o testemunho 1, enquanto os testemunhos 2 e 3 apresentaram 0,3 cm ano^{-1} e 0,43 cm ano^{-1}, respectivamente.

7.4.1 Testemunho 1 (Rio Pacas)

O testemunho coletado no Rio do Toco referente ao Rio Pacas (Estação de Amostragem BE02) está situado próximo a uma das nascentes do Rio Beberibe, área com bom nível de conservação sem a presença de fontes antropogênicas que poderiam impactar o ambiente. Na Figura 42 é possível verificar a distribuição dos elementos químicos estudados, no perfil do Rio Pacas, assim como os resultados de geocronologia para cada camada de sedimentos do testemunho.

Os valores da lixívia para Al atingiram entre 10.100 mg kg^{-1} (2016) e 3.100 mg kg^{-1} (1939), enquanto Ferro variou entre 3.400 mg kg^{-1} (2016) e 800 mg kg^{-1} (1997). Houve similaridade entre as distribuições de Al e Fe ao longo do testemunho. Al e Fe possuíram fonte natural oriunda da Formação Barreiras (nódulos de óxido e hidróxido de ferro). Entretanto, o crescimento nas concentrações de Fe a partir de 1997 pôde ser devido às grandes quantidades de precipitação pluviométrica ocorridas entre os anos 1998 a 2016 (APAC, 2019). Esta quantidade de chuvas pode ter contribuído para o aumento da sedimentação de material geológico enriquecido em Fe proveniente das rochas sedimentares da Formação Barreiras.

Figura 42 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 1 do Rio Toco (Pacas).



Fonte: O Autor (2020)

A distribuição de Ni e As no perfil também podem ser observadas na Figura 42. Ni apresentou valores de 5,2 mg kg^{-1} (1997) e 1,7 mg kg^{-1} (1957), enquanto As mostrou valores de 0,35 mg kg^{-1} (1901) e 0,04 mg kg^{-1} (2016). As concentrações destes

elementos químicos foram maiores historicamente do que na atualidade, indicando origem geológica para esses elementos químicos. As concentrações elevadas de As nas rochas da Formação Barreiras foram reportadas por Parente et al. (2014), associadas às frações argilosas desta unidade sedimentar.

As respectivas concentrações de Mn e Cu (Figura 42) variaram entre 18,8 mg kg^{-1} (1997) e 1,1 mg kg^{-1} (1978) e entre 2,1 mg kg^{-1} (2016) e 0,1 mg kg^{-1} (1978). Os valores de Mn e Cu acompanharam a distribuição histórica de Al, o que sugeriu os processos de ocupação do Alto Beberibe como favorecedores do aumento das concentrações destes elementos químicos nos sedimentos do Rio Beberibe. Historicamente, os valores de Cu mantiveram-se abaixo dos critérios estabelecidos pelos parâmetros TEL e ERL (18,7 mg kg^{-1} e 34 mg kg^{-1}). Porém, os sedimentos superficiais apresentaram valores da ordem 83,5 mg kg^{-1}, o que indicou um aumento da ordem de 40 vezes na concentração, sugerindo que os valores elevados de Cu recentemente possuam origem antropogênica.

A distribuição dos elementos químicos Pb e Zn e os resultados de geocronologia para cada camada de sedimentos do testemunho da Figura 48 indicou afinidade geoquímica similar. No testemunho do Rio Pacas, estes elementos químicos apresentaram valores da ordem de 8,2 mg kg^{-1} (1939) e 1,4 mg kg^{-1} (1920) para Pb e 3,4 mg kg^{-1} (1997) e 0,7 mg kg^{-1} (1920) para Zn. Os valores estiveram abaixo dos valores estabelecidos pelas agências ambientais (TEL: 30,2/124 mg kg^{-1}; PEL 112/271 mg kg^{-1} respectivamente para Pb e Zn). Nota-se que os valores baixos encontrados e a localização deste testemunho não possuem ainda a influência da ocorrência de fosforito uranífero, o que justifica os valores baixos de concentração destes elementos químicos neste testemunho.

Valores de 4,6 mg kg^{-1} (1997) e 3,7 mg kg^{-1} (1920) para Cd e de 12,1 mg kg^{-1} (1958) e 8,1 mg kg^{-1} (1997) para Cr foram obtidos no testemunho 1. Cd demonstrou valores baixos historicamente e na atualidade, o que indicou origem geológica deste elemento químico. Observou-se um aumento das concentrações de Cr devido às altas precipitações pluviométricas ocorridas, assim como foi observado para Fe. Entretanto, um aumento da ordem de 3 vezes nas concentrações superficiais sugere uma contribuição antropogênica para o Cr nos sedimentos de superfície.

7.4.2 Testemunho 2 (Curtume)

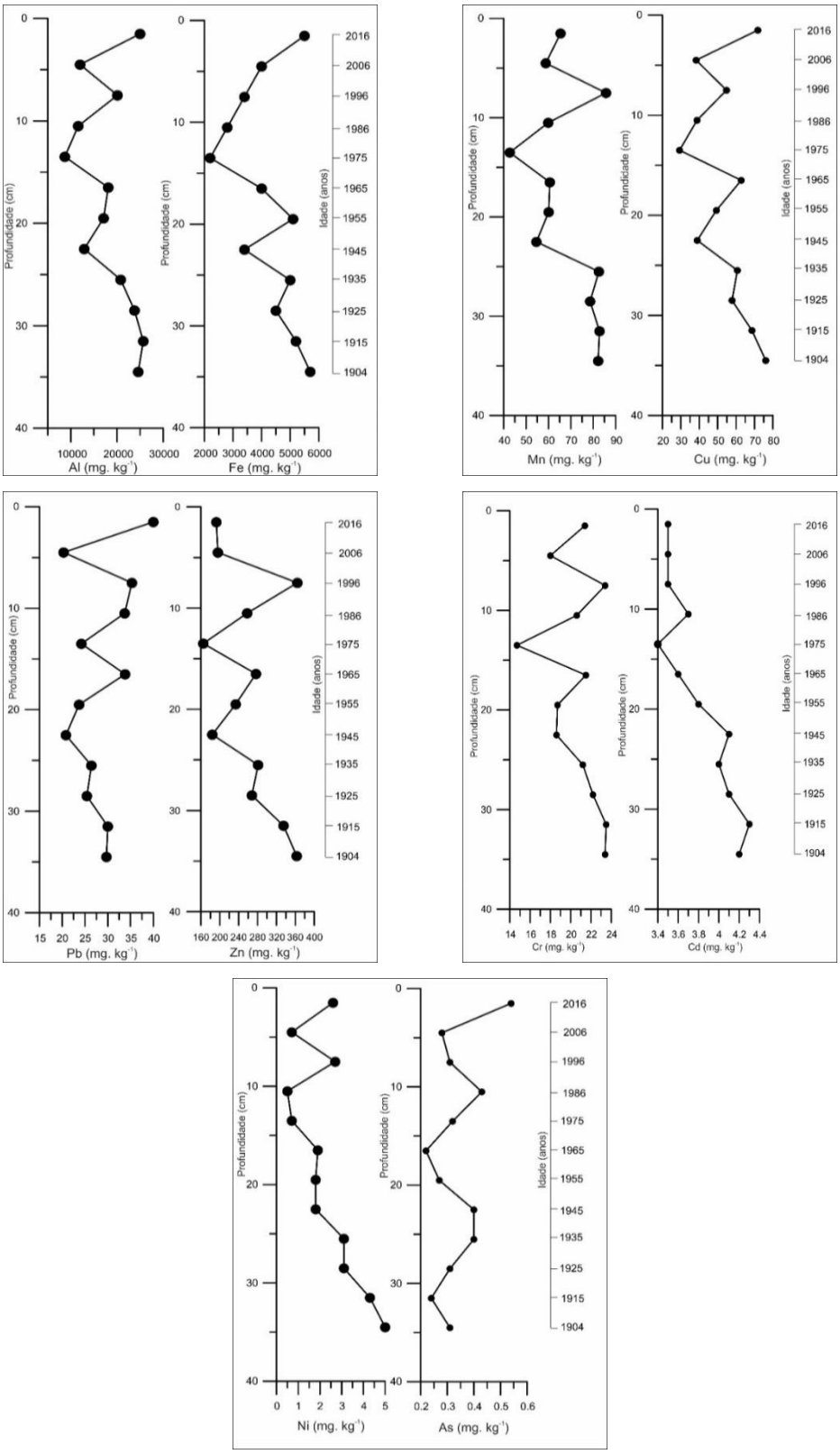
Este testemunho está localizado no ponto BE11, local que atualmente está sujeito a impactos por esgotos domésticos, resíduos provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto de Peixinhos, produtos veterinários e dejetos produzidos por um curtume que funcionou por mais de 50 anos. Segundo a CPRH (2008), este ponto foi o mais impactado do Rio Beberibe, ambiente com baixas concentrações de oxigênio e elevados teores de sulfetos. Abaixo seguem as discussões pormenorizadas sobre os comportamentos dos elementos químicos nesse perfil (Figura 43).

As concentrações de Al (Figura 43) são da ordem de 25.700 mg kg^{-1} no ano de 1915 e 8.700 mg kg^{-1} referente à camada datada em 1975. Entre os anos de 1975 a 1986, houve um decréscimo em sua concentração com valores entre 8700 mg kg^{-1} e 11600 mg kg^{-1}, respectivamente. Neste intervalo, ocorreram dois fatos que alteraram drasticamente as condições do rio: O primeiro foi a enchente de 1975 a maior ocorrida no Estado, o segundo episódio foi a dragagem ocorrida no início da década de 1983. Com o estabelecimento da normalidade no rio, as concentrações voltaram a crescer a partir do ano de 1996 até o presente.

A distribuição de Fe no perfil (Figura 43) indicou a maior concentração de 5.700 mg kg^{-1} no ano de 1904, mantendo-se constante até o ano de 1965. A partir do ano de 1975, houve uma diminuição na concentração deste elemento químico (2.200 mg kg^{-1}) que permaneceu assim por 11 anos voltando a crescer a partir no ano de 1986 (2.800 mg kg^{-1}), atingindo 5500 mg kg^{-1} (2016). Esse crescimento das concentrações de Fe pode ser indicativo da intensificação das mudanças no uso do solo da Bacia do Rio Beberibe.

As concentrações de Mn (Figura 43) mantiveram-se constantes considerando-se os valores basais até o intervalo 24-27 cm no ano de 1935, intervalo de tempo correspondente a aproximadamente 31 anos. A partir daí, foi observado um decréscimo em suas concentrações, porém constantes, entre os intervalos 21-24 cm em 1945 até 15-18 cm em 1965 período correspondente a 20 anos. Em 1975, Mn atingiu sua menor concentração de 42,60 mg kg^{-1}, provavelmente por causa da enchente de 1975. A partir desse ano, as concentrações voltaram a crescer, também indicando mudanças no uso do solo da Bacia do Beberibe.

Figura 43 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 2 (Curtume).



Fonte: O Autor (2020)

As concentrações de Cu apresentaram um decréscimo em suas concentrações da base para o topo do testemunho entre os anos de 1904 e 1955, correspondendo aos intervalos de 33-36 cm até 18-21 cm de profundidade. Todavia, as concentrações desse elemento químico voltaram a crescer a partir do intervalo 15-18 cm no ano de 1965 para, em seguida, voltar a diminuir suas concentrações até o ano de 2006 no intervalo 3-6 cm. A partir do ano de 2016, no intervalo 0-3 cm de profundidade, este elemento químico voltou a apresentar concentrações semelhantes às encontradas no ano de 1904 que era de 76,09 mg kg^{-1} (Figura 43).

Chumbo apresentou suas concentrações lixiviadas constantes da base até o intervalo 15-18 cm referente ao ano de 1965. Sofrendo em seguida uma queda brusca no ano 1975 provavelmente provocado pela enchente de 1975. Suas concentrações voltaram a crescer após o intervalo 12-15 cm, atingindo sua concentração máxima de 40,0 mg kg^{-1} no topo do testemunho.

O diagnóstico histórico realizado indicou que Zn apresentou sua maior concentração (364 mg kg^{-1}) no intervalo 6-9 cm de profundidade correspondente a 1996, porém concentrações semelhantes foram encontradas no ano de 1904, quando não existiam as fontes antropogênicas descritas nesse trabalho (Figura 43). Desse modo, essa anomalia pôde ser de origem geogênica, possivelmente associada a rochas sedimentares fosfáticas da Formação Itamaracá. Como essas concentrações anômalas de Zn oscilam no testemunho, sugere-se a hipótese de que mudanças no clima como variação no volume de chuvas proporcionaram aumento no transporte da quantidade de material em suspensão, afetando, assim, a quantidade e qualidade de sedimentos depositados no leito do rio. A análise geocronológica mostrou duas quedas nas concentrações deste elemento químico, com a primeira ocorrida em 1945 e a segunda em 1975. Estas variações coincidem com os períodos chuvosos, em que, em julho de 1975, a precipitação atingiu 494,3 mm, ocasionando a maior enchente registrada no Estado de Pernambuco. Nos anos de 1944 e 1945, Recife recebeu um volume de chuvas equivalente ao ano da grande enchente, pois, em abril de 1944, registrou-se precipitação de 475,1 mm, enquanto, em maio de 1945, foram registrados 450,6 mm (APAC, 2018). Possivelmente, a força das águas removeu parte do material depositado, diminuindo, assim, a concentração deste elemento químico nas respectivas camadas do testemunho.

As concentrações de Cr (lixívia) mantiveram-se constante entre os anos de 1904 até o ano de 1965 no intervalo 15-18 cm de profundidade. No ano de 1975,

houve uma diminuição na concentração de cromo devido provavelmente a fatores como o fim do funcionamento do curtume no início da década de 1970 e a maior enchente ocorrida no Recife no ano de 1975. Em 198,6 as concentrações deste elemento químico voltaram a apresentar novo crescimento, até a presente data como reflexo provável das invasões existentes nas margens do Rio Beberibe iniciadas no final da década de 1970 e o funcionamento do lixão iniciado no início da década de 1980.

As concentrações de Cd mantiveram-se relativamente constante da base para o topo até o intervalo de 21-24 cm no ano de 1945. A partir daí, mostrou uma diminuição em sua concentração que se mantem até 1975, quando voltou a apresentar um discreto crescimento até 1986. Até o ano de 1996, os valores obtidos para esse elemento químico voltaram a diminuir (Figura 43). Esta diminuição, após o ano de 1945, foi associada, nesta pesquisa, como assinatura natural ocorrida por chuva intensa que ocorreu no ano de 1944.

As maiores concentrações de Ni foram encontradas na base do testemunho como mostra a Figura 43. A partir do intervalo 21-24 cm, suas concentrações sofrem uma pequena diminuição, mantendo-se, assim, por 20 anos entre os intervalos 21-24 cm até 15-18 cm de profundidade. Em 1975, como os demais elementos químicos, sua concentração também sofreu um decréscimo, provavelmente provocado pelas enchentes desse ano, voltando a crescer a partir do ano de 1996.

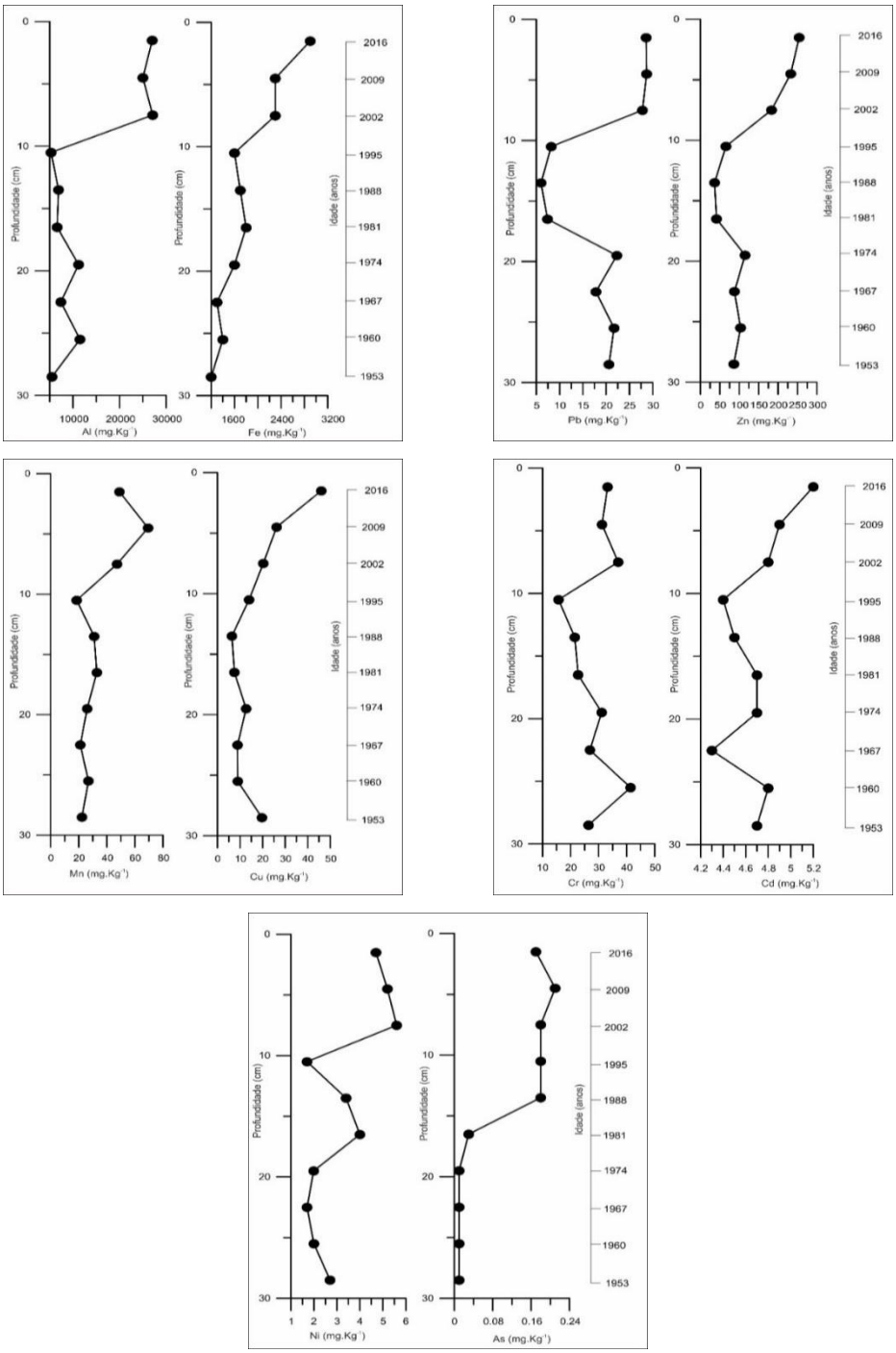
As concentrações lixiviadas de As nos sedimentos de fundo, assim como os demais elementos químicos, apresentaram uma diminuição a partir de 1945, mantendo-se, assim, até 1965, quando houve um discreto crescimento até 2016.

7.4.3 Testemunho 3 (EAMPE)

A região do testemunho 3 localizado ao lado da EAMPE está exposta a diversas fontes contaminadoras como resíduos trazidos do polo médico por meio do canal do Derby, dejetos produzidos por indústrias químicas, metalúrgicas e pigmentos transportados pelo canal da Malária, que se origina nas Lagoas Sementeira, Artol e Azul formadas a partir da ação de exploração do fosfato em Olinda, resíduos da antiga indústria têxtil localizada nos limites entre Recife e Olinda e rejeitos produzidos pelas atividades portuárias de açúcar e fertilizantes. Na Figura 44, é possível visualizar a

distribuição vertical de todos os elementos químicos (concentrações lixiviadas) no testemunho 3.

Figura 44 – Distribuição vertical dos elementos químicos no testemunho 3 (EAMPE).



Fonte: O Autor (2020)

As concentrações de Fe apresentaram-se constantes da base até o intervalo 9-12 cm no ano de 1995. A partir desse ano, as concentrações começam a crescer, atingindo seu valor mais expressivo no topo do testemunho com 2.910 mg kg^{-1} (Figura 44), apresentando comportamento bastante similar ao testemunho anterior.

Alumínio apresentou alternância em suas concentrações até o intervalo 18-21 cm no ano de 1974 (Figura 44). Após este período, ocorreu um decréscimo em suas concentrações, que se mantiveram constantes durante quatorze anos entre os intervalos 9-12 cm e 15-18 cm, voltando a crescer após o ano de 2002, em que apresentou sua maior concentração 27.100 mg kg^{-1} (Figura 44).

Da base do testemunho até o intervalo de 18-21 cm no ano de 1974, as concentrações de Pb apresentaram-se bastante estáveis (Figura 44). A partir do intervalo 15-18 cm, referente ao ano de 1981, ocorreu um decréscimo na concentração deste elemento químico no ambiente, ocasionado provavelmente pela desativação dos tanques de combustíveis do porto do Recife, considerando que esses resíduos teriam pronta disponibilidade ao ambiente devido ao ensaio de lixiviação. Todavia, as concentrações voltaram a crescer a partir do intervalo 6-9 cm, cuja maior concentração alcançou 29 mg kg^{-1} no intervalo 3-6 cm (Figura 44). Esse crescimento mais recente sugere a contribuição de atividades antropogênicas como resíduos de combustíveis vindo do porto ou gases de escapamento de motores à base de combustíveis fósseis produzidos pelo aumento da frota.

Zinco apresentou anomalia nos sedimentos superficiais no médio e baixo Beberibe, da base do testemunho até o intervalo 15-18 cm no ano de 1981. Este elemento químico oscilou em suas concentrações ora crescendo, ora decrescendo. Porém, a partir do intervalo 12-15 cm, suas concentrações começaram a crescer até atingir seu ponto máximo no topo do testemunho com 254 mgkg^{-1} (Figura 44). Mesmo considerando as contribuições antropogênicas para este elemento químico, a maior contribuição para essas anomalias nas camadas superficiais provavelmente foi o Canal da Malária, que tem sua origem nas lagoas deixadas pela empresa responsável pela extração do fosforito.

Manganês apresentou concentrações constantes da base do testemunho até o intervalo 18-21 cm relativo ao ano de 1974. A partir do intervalo 6-9 cm (ano de 2002), os resultados indicam um crescimento em suas concentrações, atingindo o máximo de 69 mg kg^{-1} na amostra referente ao intervalo de 3-6 cm (ano de 2009; Figura 44).

Tal comportamento sugere que essas concentrações sejam devidas a grande presença de esgotos no local do testemunho.

Em 1953, Cu apresentou uma concentração de 19,67 mg kg^{-1} no intervalo de 27-30 cm. A partir do ano de 1960, as concentrações sofreram um decréscimo até o ano de 1995 (Figura 44). Após o intervalo de 6-9 cm, este elemento químico sofreu aumento nas concentrações, atingindo a concentração máxima de 46 mg kg^{-1} no topo do testemunho (Figura 44).

Cromo apresentou sua maior concentração de 41 mg kg^{-1} no intervalo 24-27 cm no ano de 1960 (Figura 44). A partir daí, suas concentrações decresceram até o intervalo 9-12 cm no ano 1995, cuja concentração foi 16 mg kg^{-1}. No intervalo 6-9 cm (ano de 2002), suas concentrações voltaram a crescer atingindo 33,19 mg kg^{-1} no topo do testemunho (Figura 44). Cromo teve uma diminuição em suas concentrações a partir de 1960 até 1995 quando voltou a crescer até 2002. O decréscimo em suas concentrações durante este período foi em decorrência do fim das atividades do curtume existente no matadouro de Peixinhos. Cádmio manteve suas concentrações similares as de Cr, todavia sua maior concentração foi encontrada no topo do testemunho com 5,2 mg kg^{-1} (Figura 44), indicando impacto recente de atividades antropogênicas no estuário.

As concentrações de Ni mantiveram-se constantes no intervalo 27-30 cm no ano de 1953 até o intervalo 18-21 cm no ano de 1974, quando foi encontrada sua menor concentração de 1,7 mg kg^{-1}(Figura 44). A partir do intervalo de 9-12 cm (ano de 1995), as concentrações voltaram a crescer, atingindo sua maior concentração no ano de 2002 com 5,6 mg kg^{-1} (Figura 44).

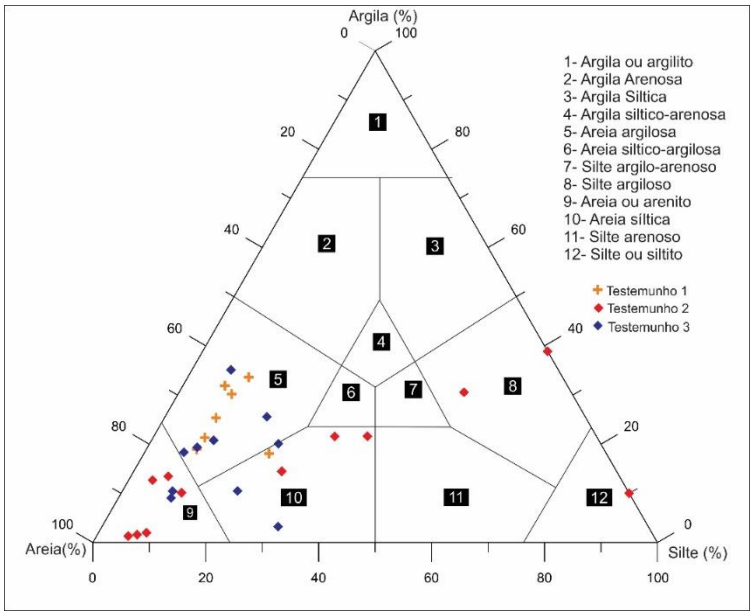
O comportamento do As apresentou uma leve queda até o ano de 1974, posteriormente a este período, apresentou leve crescimento até 1981 nas suas concentrações lixiviadas. A partir deste ano, os teores voltaram a diminuir até o ano de 1995, quando sofreu um leve incremento (Figura 44).

7.4.4 Granulometria

Os sedimentos históricos no testemunho 1 predominaram na fração areia argilosa (Figura 45), o que favoreceu a um predomínio hidrodinâmico moderado (Figura 46). Os sedimentos do testemunho 2 foram classificados na fração areia, com pouca presença de fração fina (Figura 45), indicando que, historicamente, os

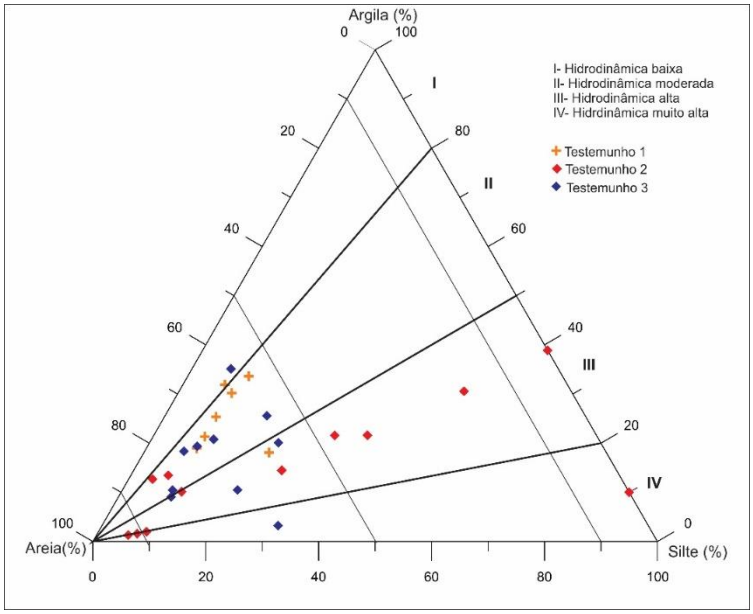
sedimentos de fundo foram formados a partir de uma hidrodinâmica alta (Figura 46). Os sedimentos do testemunho 3 foram predominantemente na fração areia síltica, areia argilosa e areia (Figura 45), neste testemunho a hidrodinâmica do rio variou desde muito baixa à muito alta (Figura 46).

Figura 45 - Diagrama de Shepard (1954) para as amostras do Rio Beberibe.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

Figura 46 - Diagrama de Peijrup (1988) para as amostras do Rio Beberibe.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

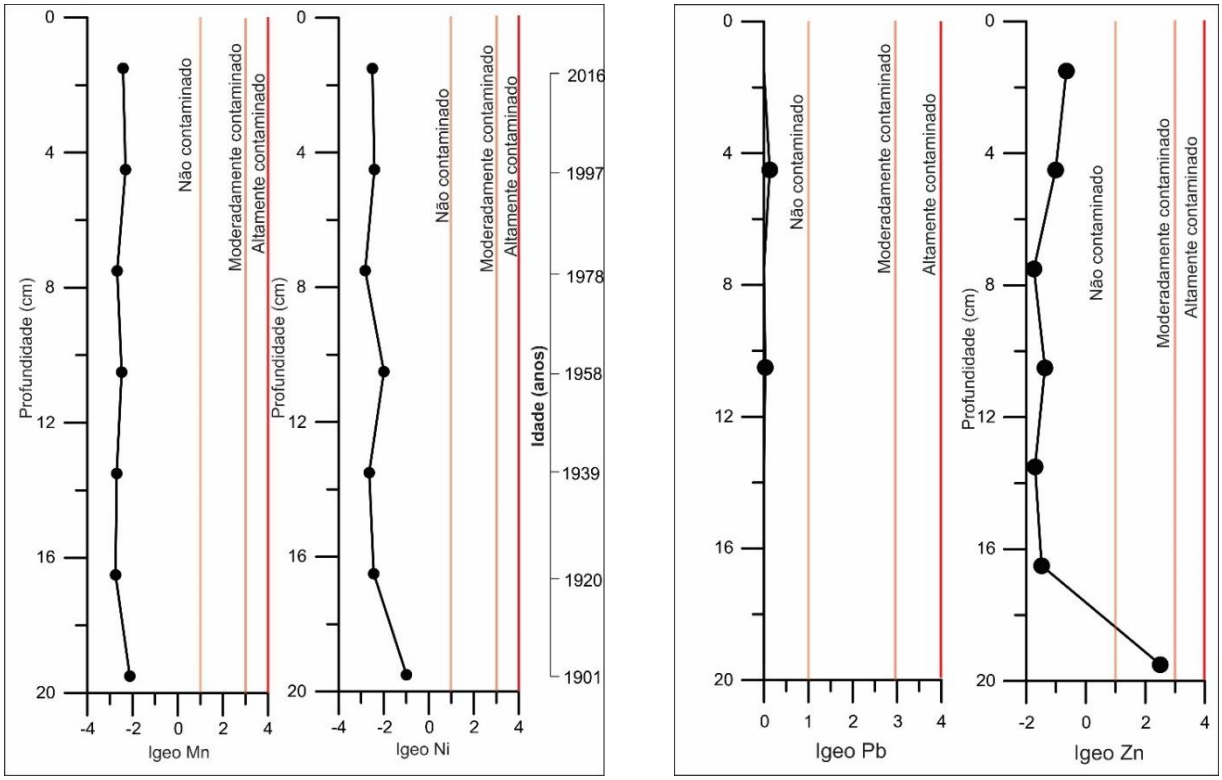
4.4.5 Avaliação da contaminação ambiental

Índice de Geoacumulação e fatores de enriquecimento foram calculados para os três testemunhos para as concentrações totais quantificadas por EDXRF para possibilitar a avaliação da contaminação ambiental.

7.4.5.1Testemunho 1 (Rio Pacas)

Os elementos Mn e Ni historicamente não apresentaram concentrações que indicassem contaminação (Figura 47). As concentrações históricas de Pb e Zn para este mesmo testemunho apresentaram predominantemente condições não contaminadas, com exceção do ano de 1901 (Figura 47).

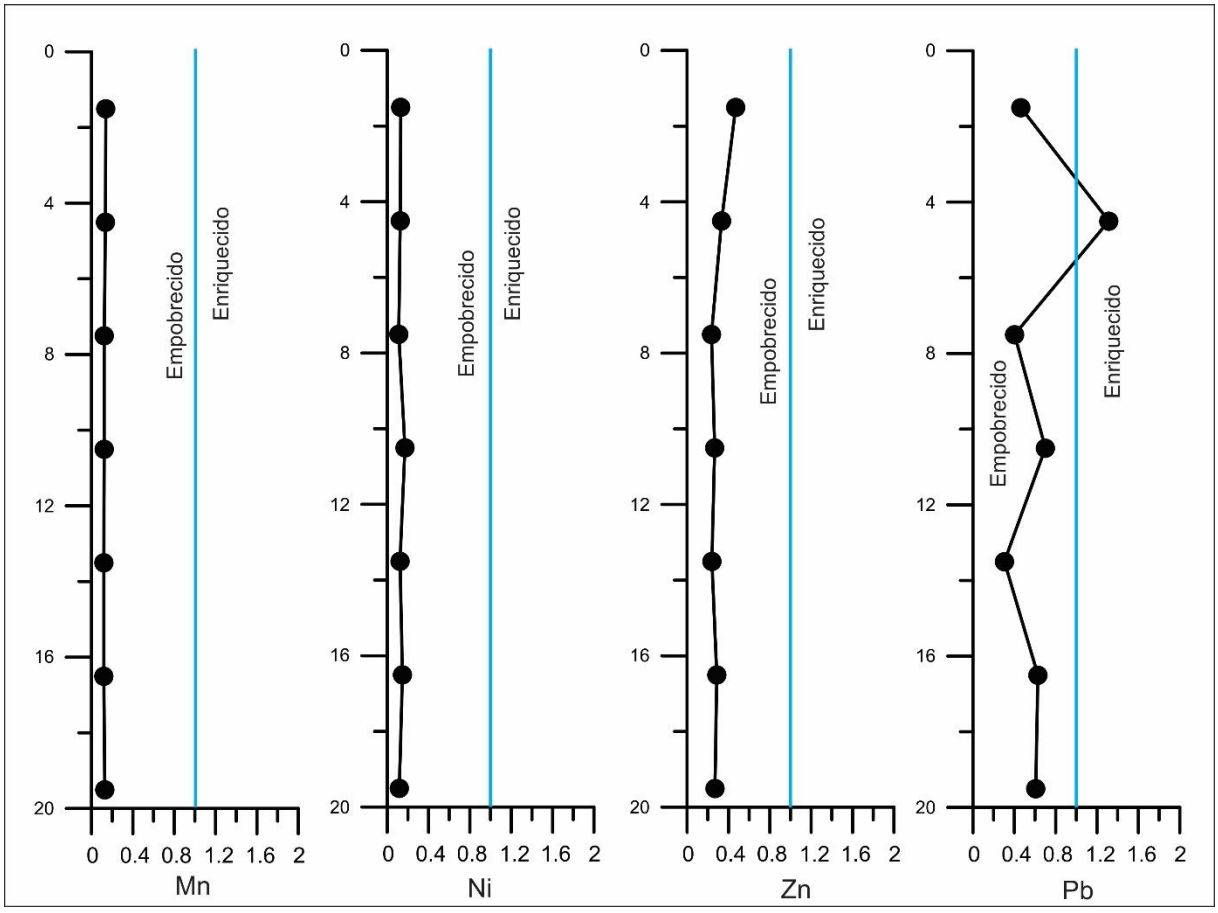
Figura 47 - Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao testemunho do Rio Pacas.



Fonte: O Autor **(**2020**)**.

O testemunho do Rio Pacas não apresentou enriquecimento para Mn, Ni e Pb ao longo da sua série histórica, enquanto para o elemento químico Zn foi observado um enriquecimento no ano de 2009 (Figura 48).

Figura 48 - Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho do Rio Pacas.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

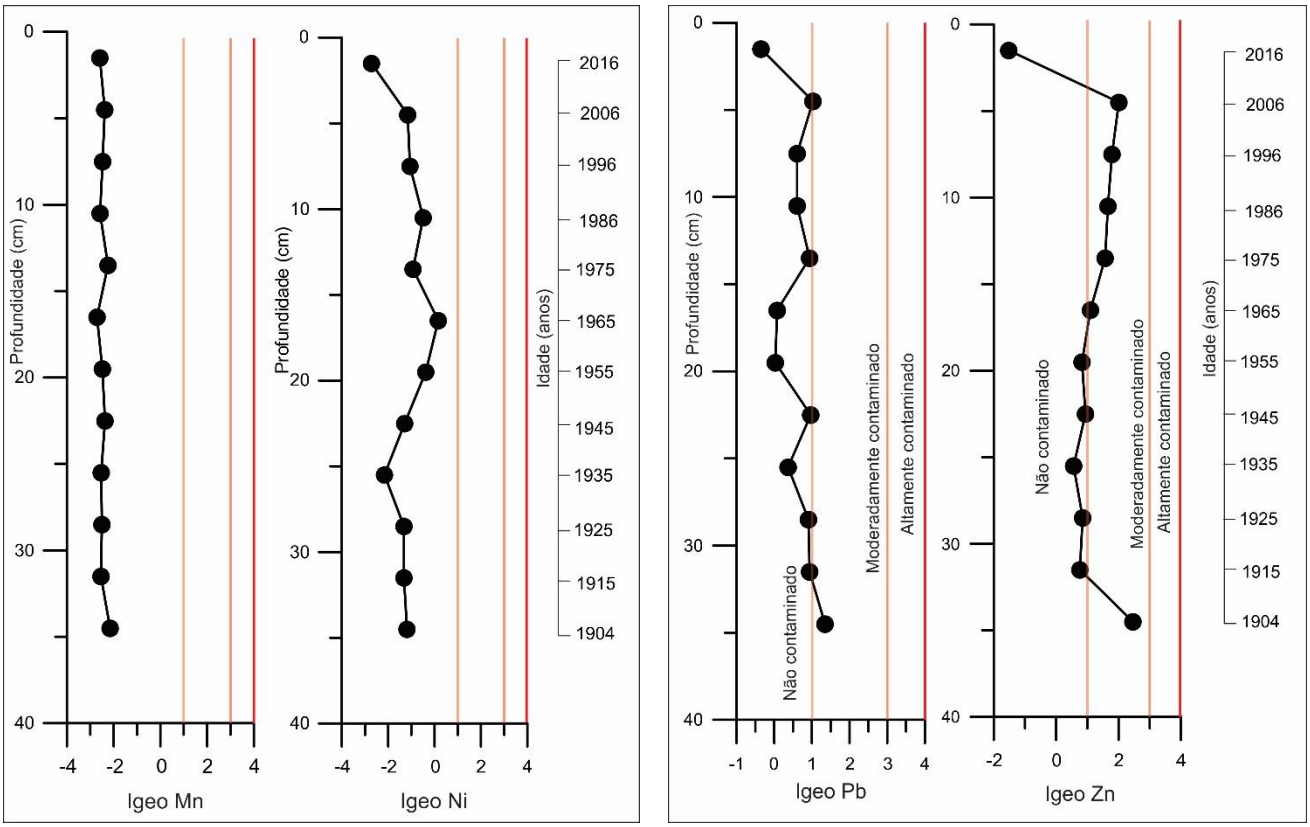
Os resultados da avaliação de contaminação permitiram concluir que o testemunho do Rio Pacas foi o menos contaminado, fato esperado, pois foi amostrado na região das áreas de preservação permanente da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe.

7.4.5.2 Testemunho 2 (Curtume)

Os elementos Mn e Ni historicamente não apresentaram concentrações que indicassem contaminação para o testemunho 2 (Figura 49) quanto ao Índice de Geoacumulação. Todavia, as concentrações de Pb e Zn para este mesmo testemunho

apresentaram moderadamente contaminadas conforme a Figura 49. Para Pb, três camadas de sedimentos de fundo poderiam ser consideradas moderadamente contaminadas por volta dos anos 1945, 1975 e 2006 (Figura 49).

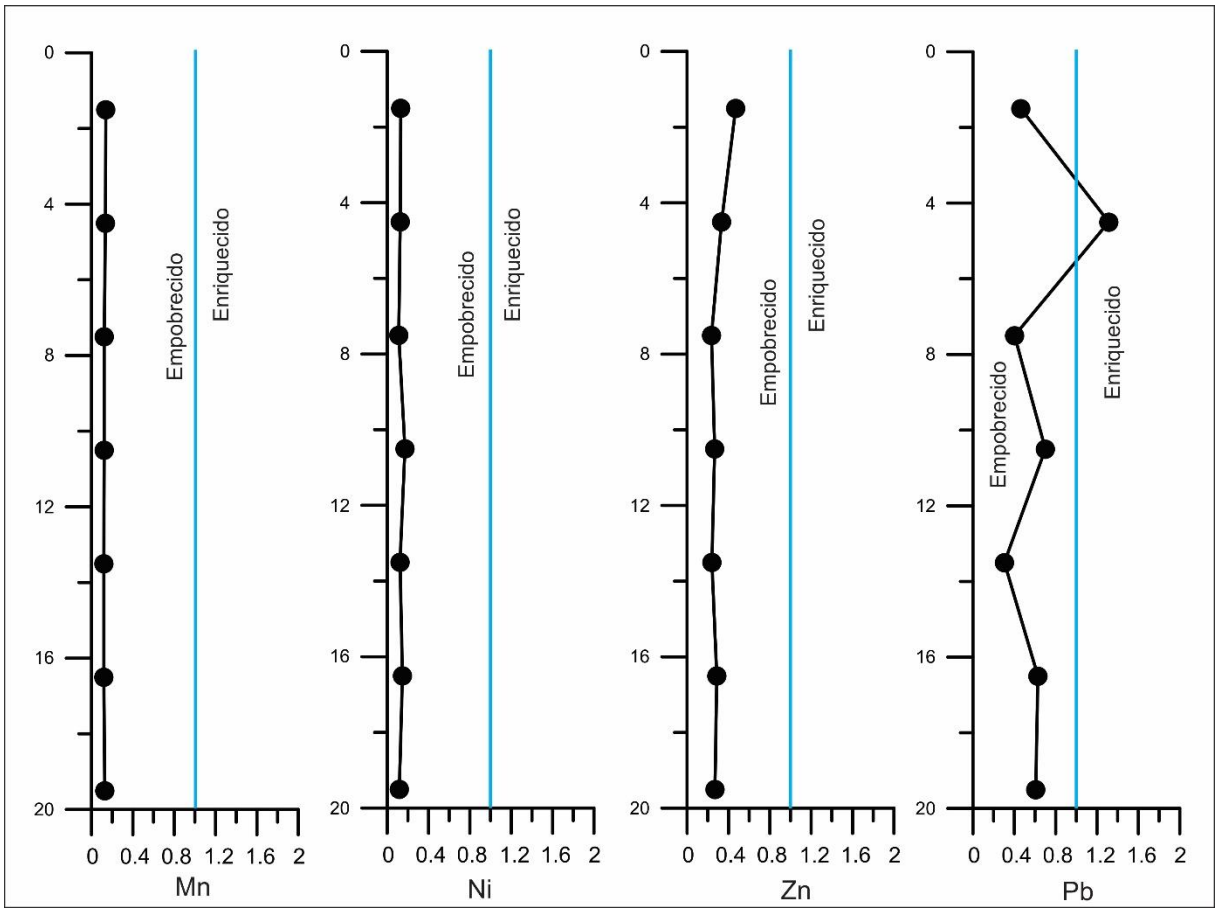
Figura 49 - Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao testemunho 2 (Curtume).



Fonte: O Autor **(**2020**)**

O testemunho do Curtume, por outro lado, apresentou valores empobrecidos para Mn e Ni, com exceção do ano de 1975, em que houve um enriquecimento de Ni (Figura 50). Já os valores de FE para Pb e Zn indicaram um enriquecimento ao longo de toda a série histórica (Figura 50).

Figura 50 - Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho 2 (Curtume).

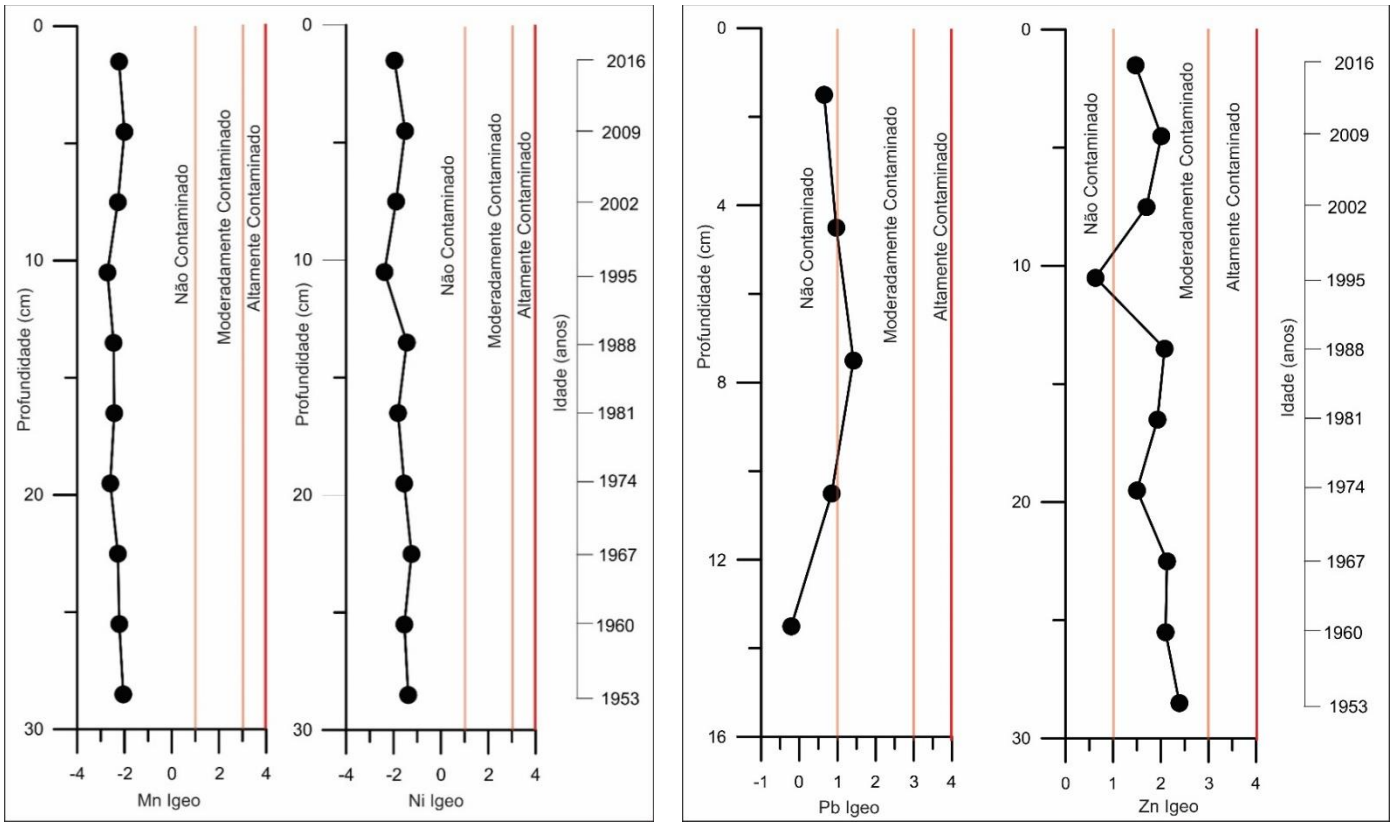


Fonte: O Autor **(**2020**)**

7.4.5.3 Testemunho 3 EAMPE

Os elementos Mn e Ni historicamente não apresentaram concentrações que indicassem contaminação no testemunho 3 (Figura 51). Já as concentrações históricas de Zn para este mesmo testemunho apresentaram condições moderadamente contaminadas a partir de 1965, conforme mostra a Figura 51, com exceção da camada referente ao ano de 1995.

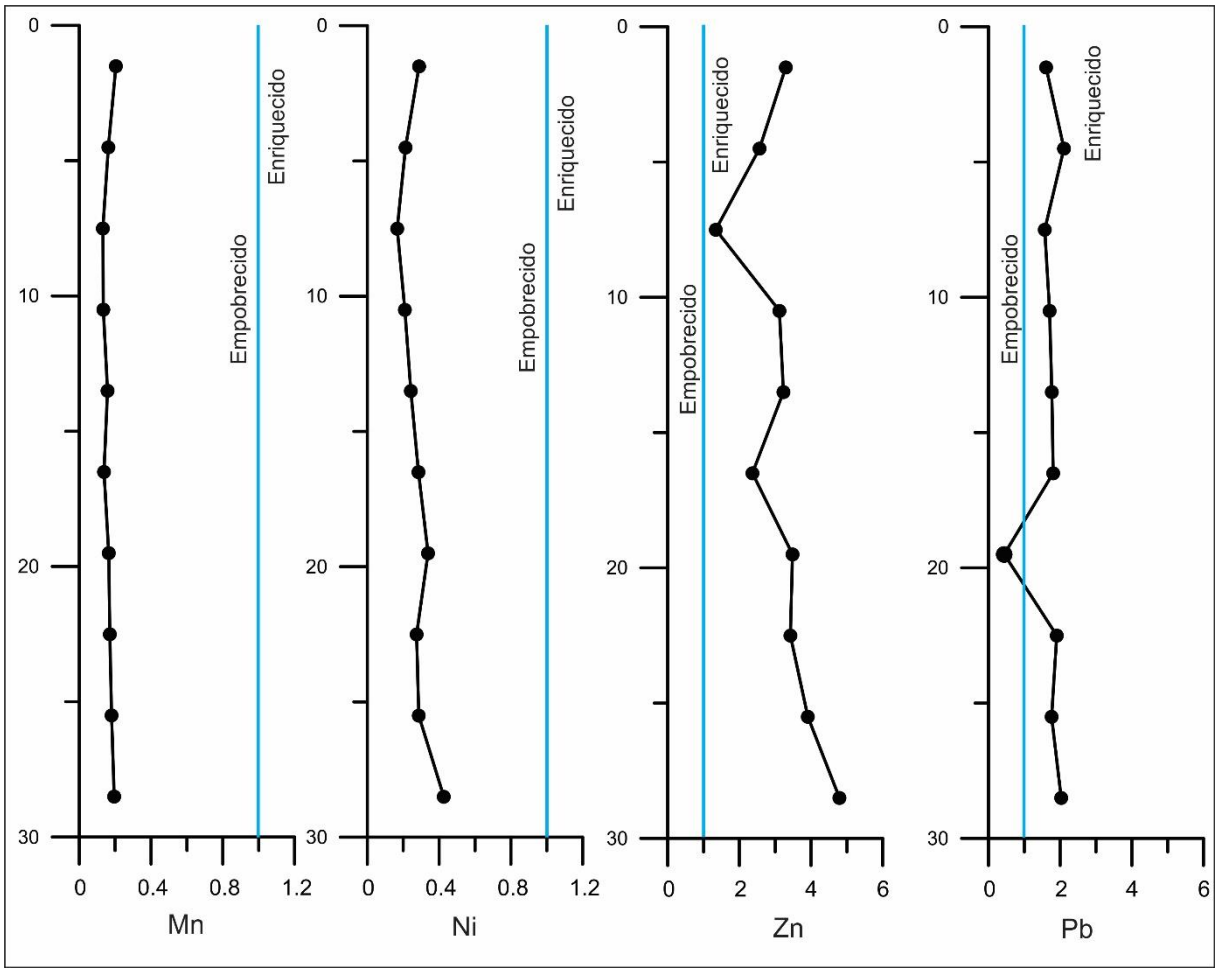
Figura 51 - Distribuição do Igeo para os elementos químicos Mn, Ni, Pb e Zn referentes ao Testemunho 3 EAMPE.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

O testemunho do EAMPE, mais uma vez, apresentou valores empobrecidos para Mn e Ni, (Figura 52). Os valores de FE para Pb e Zn denotaram um enriquecimento ao longo de toda a série histórica com exceção para o ano de 1974 dado o empobrecimento na concentração de Pb observado (Figura 52).

Figura 52 - Fator de Enriquecimento para os elementos Mn, Ni, Pb e Zn no testemunho 3 EAMPE.

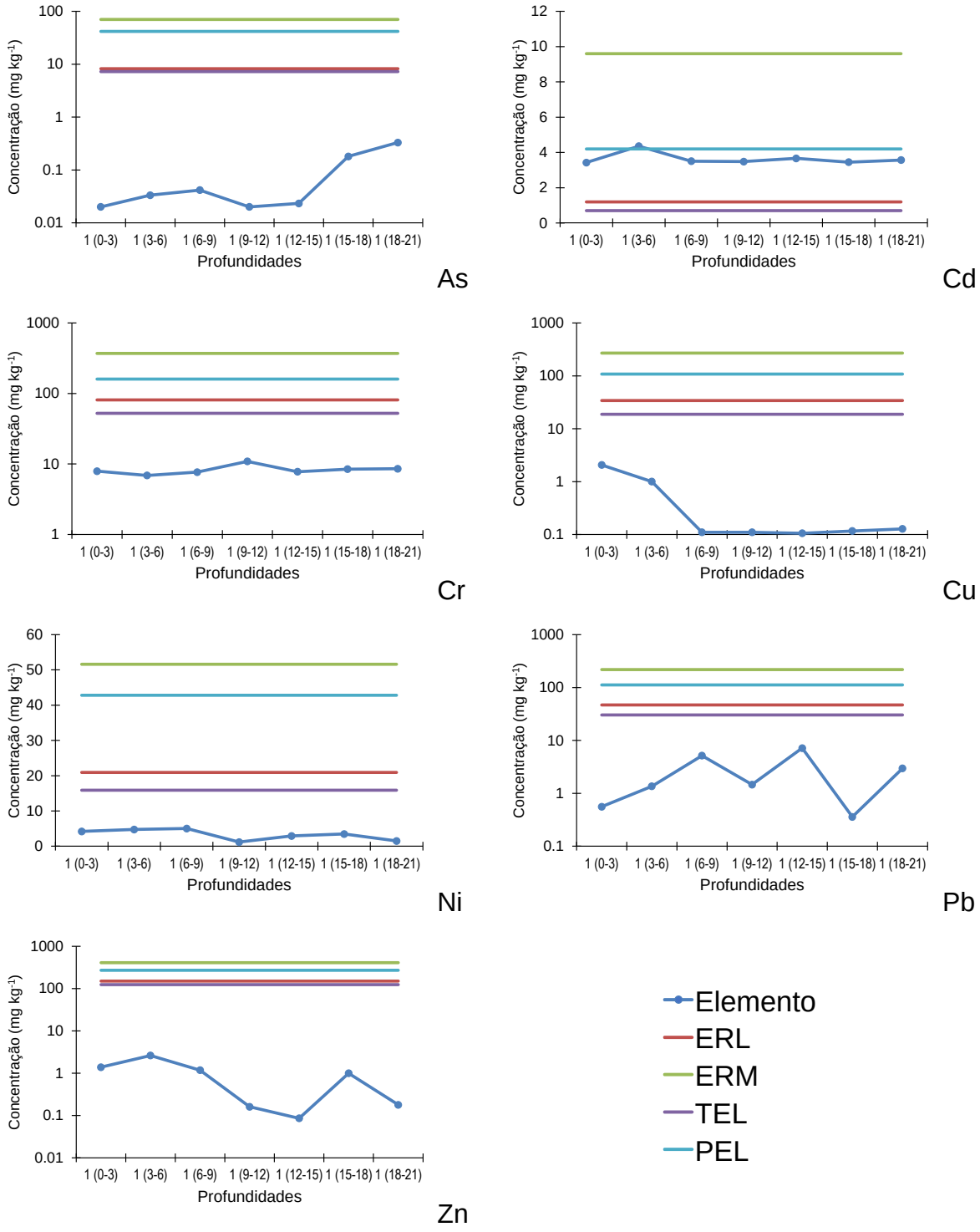


Fonte: O Autor **(**2020**)**

7.4.6 Impactos sobre a comunidade aquáticos.

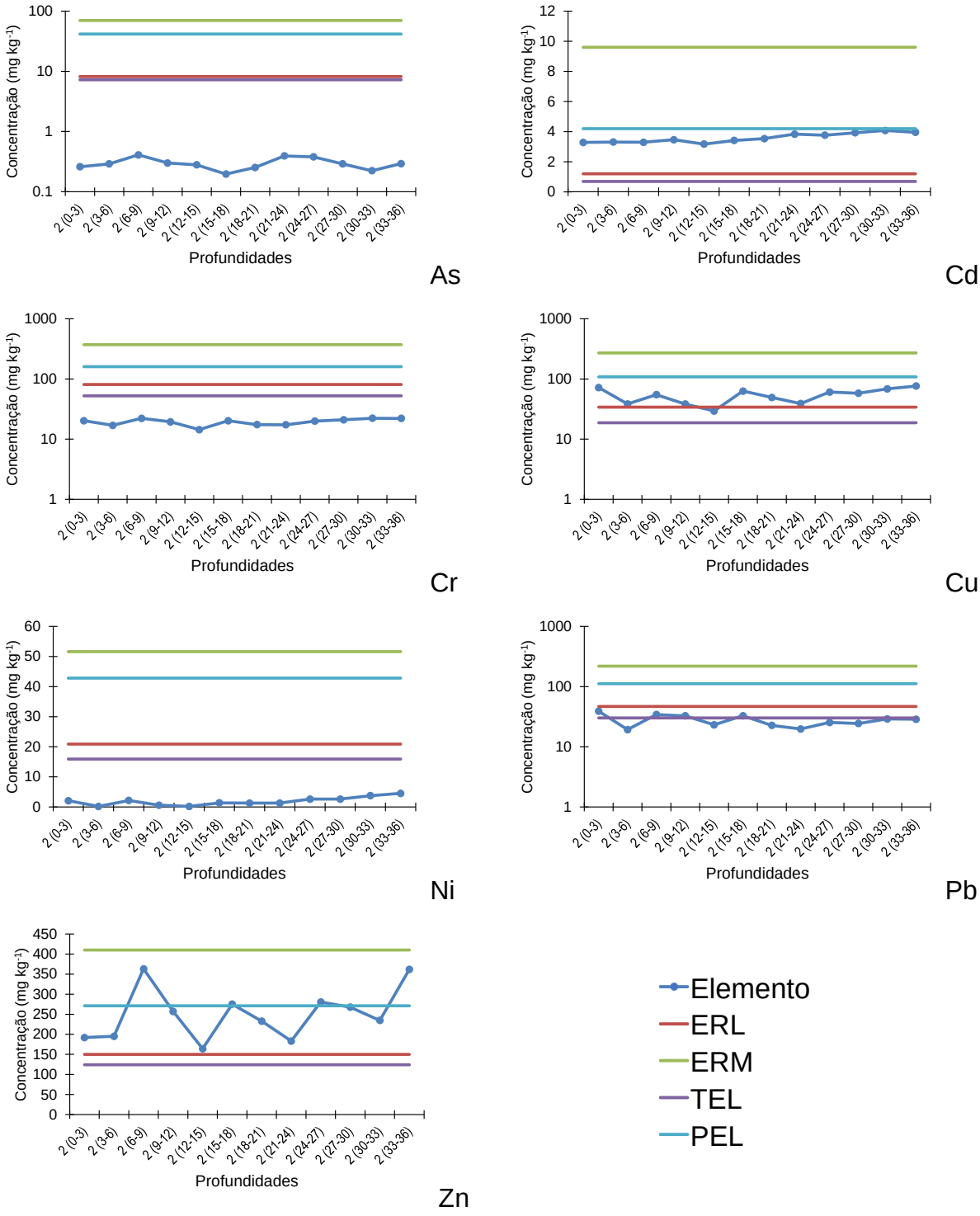
A comparação entre os resultados obtidos para as concentrações lixiviadas nas camadas dos testemunhos e os valores de referência ERL e ERM da U.S.EPA e TEL e PEL da Agência Canadense encontra-se nas Figuras 53, 54 e 55. No testemunho 1 do Rio Pacas (Figura 53), os elementos químicos estudados mantiveram-se abaixo dos parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais, demonstrando que o rio está bem preservado nas nascentes e não sofrendo os efeitos das possíveis fontes poluidoras existentes em seu curso. A exceção ocorreu para Cd, em que apresentou concentrações acima dos parâmetros TEL, PEL e ERL em todo testemunho.

Figura 53 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 1 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais.



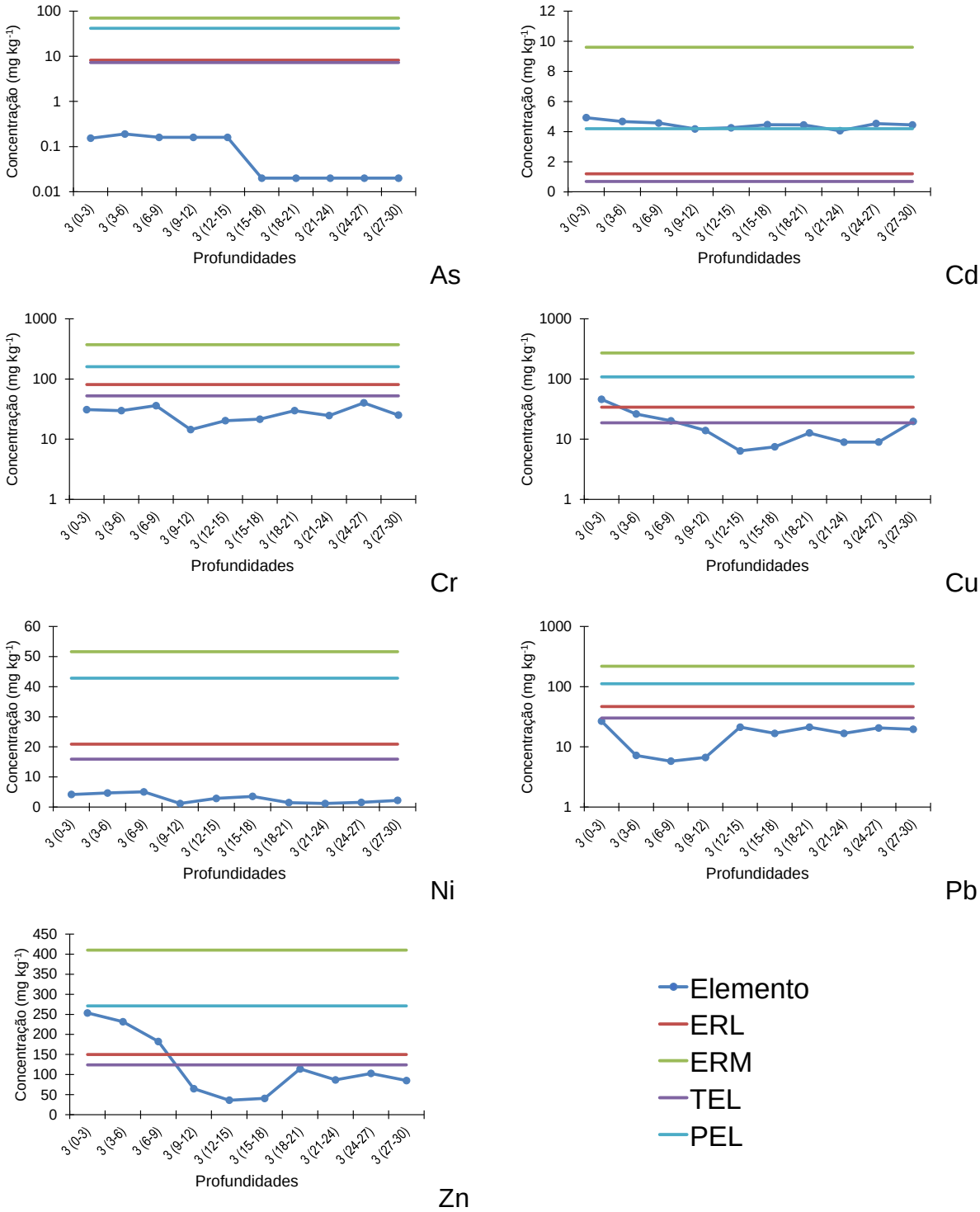
Fonte: O Autor **(**2020**)**

Figura 54 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 2 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

Figura 55 – Comparação entre os valores obtidos para os elementos químicos determinados no testemunho 3 e os intervalos recomendados pelas agências internacionais.



Fonte: O Autor **(**2020**)**

No testemunho 2 Curtume (Figura 54), os elementos químicos As, Cr e Ni apresentaram suas concentrações abaixo dos parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais, não oferecendo, aparentemente, riscos às comunidades aquáticas ali presentes. Já Cd apresentou concentrações superiores aos parâmetros TEL e ERL, constituindo-se como risco potencial. Quanto a Zn, de acordo com os parâmetros estabelecidos pelas agências internacionais, ofereceu risco potencial para ambos os critérios de segurança para sedimentos de fundo. Pb apresentou suas concentrações acima do parâmetro TEL, constituindo-se como risco potencial para as comunidades aquáticas.

O Testemunho 3 EAMPE apresentou os elementos químicos As, Cr, Ni e Pb com suas concentrações abaixo dos parâmetros ERL, ERM, TEL e PEL. Por outro lado, os elementos químicos Zn e Cu, de acordo com os parâmetros estabelecidos pelas duas agências, ofereceram risco potencial as comunidades aquáticas, já que suas concentrações ultrapassaram os parâmetros ERL e TEL (Figura 55). O elemento químico Cd provavelmente já está afetando negativamente as comunidades aquáticas de acordo com os parâmetros TEL e PEL, enquanto, para a agência americana, este elemento químico apresenta risco potencial. Observou-se que o testemunho 2 apresentou-se bem mais impactado que o testemunho 3 , possivelmente por estar localizado próximo a um número maior de fontes poluidoras do rio.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No alto curso do rio Beberibe próximo às nascentes, o rio apresenta-se em bom estado de conservação devido à existência de matas ciliares, pouca urbanização e ao fato de não existir atividades industriais significativas que comprometam a qualidade das águas e, por conseguinte, os sedimentos superficiais. O Rio Beberibe foi considerado o mais impactado dentre os rios do grupo GL1 (Pequenos rios litorâneos do Estado de Pernambuco) quanto à concentração de elementos químicos nos sedimentos de fundo. Uma escala crescente de contaminação foi atribuída: Beberibe > Botafogo > Paratibe > Timbó. As concentrações mais elevadas de determinados elementos químicos como Zn, Pb, Cd e Cu foram consideradas reflexo das atividades industriais e geológicas e de ocupação urbana ali existentes.

A partir da Rodovia BR 101, quando as águas ultrapassam a área de preservação ambiental (APA Aldeia-Beberibe) e chegam ao médio e baixo Beberibe, as concentrações dos elementos químicos Cd, Cu, Pb e Zn atingiram valores preocupantes. Neste perímetro, o rio provavelmente já começou a sofrer ação de marés e uma forte contribuição antropogênica das indústrias e esgotos ali existentes.

A presença dos elementos Cu e Pb teve suas origens nas fontes antropogênicas existentes no percurso do rio, notando-se um aumento nos valores superficiais de 50 vezes com relação às concentrações obtidas nos testemunhos. Cobre possuem fontes ligadas à resíduos gerados pelas estações de tratamento de esgotos, indústrias metalúrgicas, lixão, indústrias de bebidas e têxteis. A contribuição geogênica do fosforito uranífero foi detectada para alguns elementos químicos como Pb e Zn, contudo a concentração desse último elemento químico foi valores 3 vezes maiores nos sedimentos superficiais com relação aos sedimentos dos perfis, corroborando ação antropogênica relacionada com as atividades de lixão, esgoto, indústrias metalúrgicas, plásticas e tintas e pigmentos e portos.

O elemento químico cádmio manteve suas concentrações estáveis em todo percurso do rio, ultrapassando os parâmetros TEL e ERL estabelecidos pelas agências internacionais Canadense e USEPA. Vale ressaltar a possível origem geológica, pois esse elemento químico pode ser fortemente relacionado com Zn, com associação geoquímica bem estabelecida.

O elemento químico Cr apresentou suas concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas agências ambientais internacionais consideradas nesta pesquisa.

Por outro lado, esperava-se encontrar concentrações mais expressivas deste metal no ponto BE11, local onde operou um curtume por aproximadamente 50 anos (1919-1976). Este fato pôde ter sido associado também à lixiviação aplicada nesse trabalho. A enchente intensa de 1975 e as sucessivas dragagens, que ocorreram no ambiente a partir de 1983, devem ter alterado a composição química dos sedimentos, removendo a assinatura química do curtume. As maiores concentrações de Cr foram próximas da desembocadura do rio, local influenciado pelo Rio Capibaribe, Canal da Malária e Canal do Derby. Esses recursos hídricos trazem resíduos do polo médico da cidade do Recife (5 km para sul), além de algumas fontes antropogênicas expressivas, como o Porto do Recife (um terminal açucareiro e de fertilizantes), indústrias de pigmentos, químicas e metalúrgicas. O aumento nas concentrações deste elemento químico foi associado a fontes antropogênicas, pois foram mais expressivas no tempo mais recente (0-3 cm de profundidade).

As concentrações do elemento químico Zinco ultrapassam os limites máximos estabelecidos pelas agências ambientais internacionais. As concentrações sofreram incremento e tornam-se mais evidentes, a partir da BR 101, ao se aproximar da antiga indústria de exploração de fosfato. Reconhece-se a contribuição geológica para este elemento, pois as análises geocronológicas com ^{210}Pb revelaram que em 1904, este elemento químico já possuía uma anomalia (período anterior a instalação das possíveis fontes contaminantes, que poderiam contribuir para a presença deste elemento químico no ambiente).

9 RECOMENDAÇÕES PARA POLÍTICA AMBIENTAL DA BACIA DO RIO BEBERIBE

Algumas medidas mitigadoras poderiam ser implementadas na bacia hidrográfica do rio Beberibe, visando o controle das fontes contaminantes indicadas pelos resultados desta pesquisa. Inicialmente, seria necessária a identificação e tratamento dos resíduos produzidos pelas indústrias presentes na região, assim como esgotos domésticos e hospitalares. Nesse caso, os resíduos poderiam ser tratados em estações de tratamentos e lançados no rio sem a carga inicial de contaminantes. Além destas medidas, poderia ser feito a desobstrução das margens do rio com a retirada das construções irregulares nas margens (medida curso pelo Projeto Pro-Metrópole), e em seguida, saneando-se pelo menos a região circunvizinha ao canal do rio.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C. 2001 Trace elements in terrestrial environmental**: biogeochemistry, bioavilability, and risks of metals**, 2ed new York: spring-Vertay. 533p.

AHMAD, M.S., ASHAF, M. 2011. Essential roles and hazardous effects of nickel in plants. **Review of Environmental contamination and toxicology**, 214, 125-167.

ALBUQUERQUE, T. B. V.; CABRAL, J. J. S. P; PAIVA, A. L. R.; FILHO, J. A. A. C. 2015. Influência da zona hiporreica na interação rio aquífero num trecho do rio Beberibe. **In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS,** 21., 2015, Brasília. Atas... Brasilia-DF, 2015. P. 1-8.

ALHEIROS, M. M. 1997. Geologia da cidade do Recife-PE. Recife UFPE/ DGEO. In: ***WORKSHOP*** **SOBRE GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DA PLANÍCIE SEDIMENTAR DO RECIFE, 1997, Recife. Atas... Recife: UFPE, 2015. P. 1-**2.

ALHEIROS, M. M.; LIMA FILHO, M.F.; MONTEIRO, F. A. J.; OLIVEIRA FILHO, J. P. S. 1988. Sistemas Deposicionais da Formação Barreiras no Nordeste Oriental. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**. 1988, Belém. Anais…Belém: UFPA, 1988 p. 753-760

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. (1993). Chemical principles of environmental pollution. Londres: Blackie Academic e Profissional, 291p.

ALVES, T. C. A. 2002. **Caracterização geoquímica do substrato lamoso de zonas de manguezal da Baia de Aratu-BA.** Dissertação de mestrado, programa de Pós-Graduação em geoquímica e meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Brasil.

AMADO-FILHO, G.M.; SALGADO, L. T.; REBELO, M. F.; REZENDE, C. E. ; KAREZ, C. S.; PFEIFFER, W.C., 2004. Heavy metal in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brasil. **Brazilian jornal of Biology,** v. 68, n.1 p. 95-100.

ANJOS, M. J., LOPES, R. T.; JESUS, E.F.O.; ASSIS, J. T.; CESAREO, R.; BARROSO, R. C.; BARRADAS, C. A. A. elemental contration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbageby tube-excited energy dispersive X-ray fluorescence**. Radiation Physics and Chemistry**, v. 65, p.495-500, 2002

ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M.; CULBARD, E. (1986). **ANALYST,** V.111, 1143P.

AUDRY, S., SCHAFER, J., BLANC, G., JOUANNEAU, J. M., Fifty-year record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River resevoir(France). **Environmental pollution**, 132(2004) 413-426

ANJOS, J. A.; SANCHES, L. E., 2001. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação BA. **Bahia analises & Dados**, Salvador, SEI, v.10 n.4 p. 306-309.

ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. 2008. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasilienses,** 22(3):178-188.

AVELAR., W.E.P.; ROMA, F.; LONGO, L. L. 1997. Poluição por metais pesados na bacia do rio Sapucaí-Mirim (NE do Estado de são Paulo) pela indústria do couro. **Arquitetura Biologia e Tecnologia**, v.40, p. 2025-2129.

ALVES, A. N.L.; DELLA ROSA, H.V. (2003). Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 39, n. p. 129-139.

AVILA-CAMPOS & M. JÚLIO. Metais pesados no organismo; www.comidavida.hpg.com.br 2008. Acesso em 20/10/2017.

AZEVEDO, F. A. & CHASIN, A. A. M. 2003. **Metais gerenciamento da toxidade,** Ed. Atheneu. São Paulo 544p.

BAHÉ, J. M. C. F. 2008. Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativas tecnológicas: Testes de bancadas, Recife 91p. Dissertação, Mestrado em Engenharia Civil. Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco.

BAIRD, C. 2002. Química Ambiental. 2ed. Porto Alegre-RS, Boockman, 622p.
BARCELLOS, C. (1995). Geodinamica do Cádmio e zinco na baia de Sepitiba. Tese de Doutorado-Universidade Federal Fluminense. 148p.

BARCELOUX, D. G. 1999. Cooper. **Clinical Toxicology**, 37, p. 217-230.

BARCELUX, D. G. 1999. Manganese. **Journal of Toxicology,** 37, p. 293-307.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; LA GUARDIA, M.; 2000. Especiação de arsênio –uma revisão**. Quimica Nova,** 23 (1) p. 58-70.

BEZERRA, F.H.R., ROSSETI, D.F., OLIVEIRA, R.G.; MEDEIROS, W.E., & NEVES, B.B.B; BALSAMO, F. NOGUEIRA, F.C.C., DANTAS, E.L.; ANDRADES, C., GÓES, A.M. . 2014 Neotectonic reactivation of shear zones and implications for faulting style and geometry in the continental margin of NE Brazil. **Tectonophysics** 614, 78-90.

BHATNAGAR, A. 2006. Environmental cardiology: studying mechanistic links between pollution and heart diseanse **Circulation Research**. 99, p. 692-705.

BONAI, N. C.; SILVA-FRANCO, G. M.; FOGOLARI, O.; MOCELIN, D. J. C.; DAL MAGRO, J. 2009. Distribution of metals in the sedimento f the Itá reservoir, Brazil. Acta Limnol. Bras., v. 21, n. 2, p. 245-250

BROWER, P. **Theiry EDXRF: Getting acquainted with the principles**. PANalytical BV, Netherlands, 2010.62p.

BURGUERA, M. E BURGUERA, J. L. (1993). J. Anal. At. Spectrom v.8 229p.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L.; BRUNETTO, M.R.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. (1991). Anal. Chim. Acta v. 261 105p.

BURGUESS, W. A. 1995. Identificação de possíveis riscos à saúde do trabalhador nos diversos processos industriais. 2ed. Belo Horizonte-MG, Ergo. 325p.

CABRAL, J. E CABRAL, M. F. (1987). Química analítica (Trabalhos práticos). Faculdade de Ciências do Porto, 343p.

CALMANO, W. & FÖRSTNER, U. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe. *Science of the total Environment*, 28: 77-90.

CAMPOS, H. L. 2003. Processos históricos de gestão na bacia hidrográfica do rio Beberibe Pernambuco. Tese de doutorado, instituto de Geociências, UFRJ. Rio de Janeiro 237p.

CAMPOS, H. L., 2008. O Rio Beberibe e sua importância para o abastecimento de água da região Metropolitana Recife-RMR; uma perspectiva histórica. **Revista Clio-revista de Pesquisa Histórica,** 26. 239-256,. Disponível em: http://www.revista.ufpe.br/revistaclio/index.php/revista/article/viwfile/66/61>

CARDOSO, A.C.A. & POMMER, V.M. 1991. Patologia dos Oligoelementos. In: Marcondes, E. (editor). Pediatria básica. 8ª ed. Vol. 1. São Paulo, Sarvier, 670p.

CARDOSO, E. M. aplicações da energia nuclear. Disponível em http://portalnuclear.cnen.gov.gov.br/conteudo/Grupo.asp?Cod_Grupo=1>.acesso em 31/08/2019.

CARVER, R. Procedures in sedimentar petrology. New York, wiley-Interscience, p.573-596. 1971

CARVALHO, J.A.R. 2014. Comportamento geoquímico de sedimentação Estuarina próxima de Embocadura fluvial: Caso do Rio Timbó, Estado de Pernambuco. Recife, UFPE, Tese de Doutorado, 88p.

CUKROV, N., FRANCISKOVIC-BILINSKI, S., HLACA, B. BARISIC, D. A recente history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. **Marine Pollution Bulletin** 62 (2011) 154-167.

CERVANTES, C.; CAMPOS– GARCIA, J. ; DEVARS S.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA; TORREZ-GUZMÁ, J. C.; MORENO-SÁNCHEZ , R. 2001.Interactions of chromium wicth microorganisms and plants. **FENS Microbiology Rewiews**. V.25, p. 335-347.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 231p. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL , B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKABRORTI, D. (1995). Analyst v. 120643p.

CLANCY, H., COSTA, M. 2012. Nickel: a pervasive carcinogen. **Future oncology**, 8 1507-1509. Doi: 10.2217/fon.12,154.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. ; MURILO, C. A. & BOCHMANN, M.(1999). Advanced Inorganic Chemistry . sixth edition. John Wiley & sons, Inc., USA, 1355p.

COX, P. A. The elements on earth. Oxford, Oxford University Press, 1997.p. 105-280.

CPRH-AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HIDRICOS. Relatórios de monitoração Ambiental das Bacias Hidrográficas do Estado de Pernambuco. WWW.cprh.pe.gov.br, acessado em junho de 2015.

CROSSGROVE, J. ; ZHENG, W., 2004. Manganese toxicity upon overexposure. **NMR in Biomedicine** v.17, p. 553.

CSUROS, M. E CSUROS, C. (2000). Environmental sampling and analyses for metals. Lewis Publish, USA, 372p.

D'ALMEIDA, M. L. O. & VILHENA. A.2000. **Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado** 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE.

DIAS, M. I. , PRUDENCIO, M. I. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. **Microchemical jornal** 88(2008) 136-141.

DUARTE, I. ; AMORIM, J. R.; PERÁZZIO, E. F.; JUNIOR, R. S. 2005. Dermatite de contato por metais: Prevalência de sensibilização ao Ni, Co e Cr. In: **Anais Brasileiros de Dermatologia, p. 1.**

EMSLEY, J. (1998).The Elements. Third edition. Oxford University Press Inc., New York 192 p.

EVANS, G.; HOWARTH, R. J.; NOMBELA, M. A. 2003. Metals in sediments of the enseada de San Simon (inner ria de vigo), Galicia, NW Spain. **Applied Geochemistry,** 18: 973-996.

FERNANDES, L. D. F. 2001. Transporte de poluentes em estuários. Trabalho final de curso de licenciatura em engenharia ambiental. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto superior Técnico. Lisboa 52p.

FIDEM-Fundação de Desenvolvimento da Região Metrolitana do Recife. **Mapeamento Temático da Cobertura Vegetal.** Recife–PE 1979.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1984). Comparision of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in botton sediments from Sepetiba Bay, RJ Science and Technology latters, v.5 567-575p.

FORTOUL, T.I.; SALDIVAR, L.O.; ESPEPEJEL-MAYA, G.; BAZARRO, P.N.; MUSSALI-GALANTE, P.; AVILA-CASADO, M.C.; COLIN-BARENQUE, L.; AVILA-COSTA, M.R. 2005. Inhalation of cadmium, lead or its mixture. Effects on the

bronchiolar structure and its relation with metal tissue concentrations. **Environmental. Toxicololy & Pharmacology**., 19, 329– 334.

FORTUNATO, J. M., 2009. Comportamento dos íons Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco. Dissertação de Mestrado em Recursos Minerais e hidrogeologia. Universidade de são Paulo, 64p.

FRANKEBERG Jr; WILLIAM, T. (2002). Environment Chemistry of Arsenic. Marcel Dekker. 391p.

GANONG, W. F. **Fisiologia médica**. 14. ed. Rio de Janeiro: Prentice Hall do Brasil, 1993. p. 342-351.

GIORDANO, R., E CONSTANTINI, S.(1993) Some Aspects Related to the Presence of Aluminium in Waters. Ann. Ist. Super . Sanitá, vol. 29, n. 2, 305-311.

GODOY, J. M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, F. F.; SIMÕES FILHO & MOZETO, A. A. 1998. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. **Radiation Protection Dosimetry,** 75: 111-115.

GÓES, V. C., 2009. **Simulação Hidrológica-Hidrodinâmica Integrada ao Geoprocessamento para a Avaliação da Macrodrenagem em centros Urbanos.** Tese (Doutorado) Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil.

GOURIER-FRÉRY, C., e FRÉRY, N. (2004). **Aluminium. EMC-Toxicologie pathologie**, 79-95.

GOYER, A. R., CHERIAN, G. N. 1995. **Tocology of metals.** Alemanha: Springer, P. 358-360.
GREENWOOD, N. N. E EARNSHAW, A. (1997). Chemistry of the elements. Oxford: Butterwodorth; Heinemann.

GUNNARSON, D. et al 2007. Differential effects of cadmium on the gene expression of seventransmembrana-spanning receptors and DAPDH in the rat testis. **Toxicol Lett** v.168, n.1, p. 51-57.

GUNTHER, W. M. R., 1998. Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados um estudo de caso. Tese de Doutorado em saúde pública. Universidade de São Paulo. SP p.163

HAMADA, T. 1991. Pathological study on beagles after long term oral administration of cadmium. **Toxicology Pathology** v. 19, n.2, p. 138-147.
HAROLD, A. E TAYLOR, JR (1994).

HOWARD, A. G. E HUNT, L. E. ,(1993). **Anal. Chem**. V. 65 p. 1941

HEALTH CANADÁ. (1998). Health Canadá: http://WWW.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water. eau/aluminium/aluminium-eng.pdf. Acesso em janeiro 2017.

HERBERT, M. R.; YANG. S. ; RUSSO, J. P. ; ROOHI, J.; BLAXILL, A.; KAHLER, S. G., CREMER, L.; HATCHWELL, E. (2006). Austinm and environmental genomics. **Neurotocology.** V.27 p. 671-684.

HERNANDEZ, L., PROBST, J. L., ULRICH, E. Heavy metal distribution in some French Forest soils: Evidence for atmospheric contamination. **The Science of the total Environment.** 312(2008) 329-342.

HONORATO, E. V., 2002. Sedimentos da Lagoa Olho d`Água: geocronologia e acumulação de metais-traços. Tese de Doutorado, Departamento de energia Nuclear. Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 120p.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário de Santos-São Vicente-SP. **Química Nova***,* 31 (1): 10-19.

IMRAY, P., MOORE, M.R. CALLAN, P. W., LOCK, W. (1998). Aluminium: report of an International Meeting. Australia. **National Environmental Health Forum**.

INMETRO. 2003. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos DQB-CGCRE-008.

JE, D. O. & MARCHINE, J. S. Ciências nutricionais. São Paulo: Servier, 1998. Kas, K. Das, S. Dhundasi, S. 2008. Nickel, its adverse health effects and oxidative stress. **Indian Journal of medical researchch,** 128 412-425.

JESUS, C. A. G. 2009. Ferro. In: Rodrigues, A. F. S. Economia mineral do Brasil. Brasilia. DNPM, P. 99-116.

KABATA-PENDIAS, A. E PENDIAS, H. (2001). Trace elements in soils and plants. Third edition. CRC Press LLC, New York, 413p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEEE, A. B. (2007). Trace elements from soil to Human. Berlin: Spring-verlag 500p.

KABATA-PENDIAS, A. ; PENDIAS , H.(2001). Trace elements in soils and plants 3ed CRC:LLC., USA 331p.

KASEMSUPAYA, V.; YAMASHIMA, M.; TSUBOTAH, H; NONAKI Y. 1989 Comparative bahavior of the Pb-210 and Ra isotopes in the waters of Tokio Bay and Osake Bay mixing zones. **Geochemical Journal**, 23: 129-138.

KING, J. C. & KEEN, C. L. Zinco. In: SHILS M. E. ; OLSON J. A.; SHIKE M, ; ROSS, A.C. **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença**. 1ª ed. São Paulo: Manole 2003. V.1 p. 256.

LOSKA, K. CEBULA, J. , PELKZAR, J., WICHULA, D., KWAPULISKI, J. Use of enrichmentband contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of CD, Cu and Ni in the Rybnik water reservoir in poland. Water, Air and Soil pollution 93(1997) 347-365.

LOSKA, K., CEBULA, J. , BASKAR, B., WICHULA, D., CHOJNECK, A. assessment of Arsenic Enrichment of cultivated soils in Southern Poland. Polish Journal of environmental studies, 12(2) (2003), 187-192.

LOSKA, K., WICHULA, D., KORUS, I. metal contamination of farming soils affected by industry. Environment International 30 (2004) 159-165.
LOSKA, K., WICHULA, D., KORUS, I. metal contamination of farming soils affected by industry. **Environment International** 30 (2004) 159-165.

KRALIK, M. 1999 A Rapid procedure for environmental sampling and ecalution of polluted sediments. **Applied Geochemistry**, 64 (1): 81-94.

KROSCHWITZ, J. I. 1995. (Ed.). **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, v. 14.

LACERDA, L. D.(1983). Aplicação de metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baia de Sepitiba, RJ. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 136p.

LAURIA, D. C.; MARTINS, N. S. F.; ZENARO, R. 2007. **Monitoração Radiológica Ambiental**. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Rio de Janeiro-RJ 01 (01). 166p.

LIMA, E, A. M. 2008. Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognostico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Itamaracá PE. Tese (Doutorado em geociências) Universidade federal de Pernambuco.

LUOMA, N. S.; RAINBOW, P. S. (2008) Metal contamination in aquatic environments. **Science and Lateral Management.** New York , Cambridge University Press. 572p.

LU, F. C., (1996) Basic Toxicology: Fundamentals, target organs and risk assessment 3 ed. P. 879-886 Taylor e Francis. Washington.

LYRA, D. T., 2016. Determinação de elementos químicos de solos e sedimentos em suspensão para monitoração da qualidade ambiental de manguezal de Pernambuco. Dissertação de mestrado, programa de Pós-graduação em tecnologias energéticas e nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, 96p.

JAIN, C. K. E ALI, I. (2000). Arsenic: Occcurrence, toxicity and speciation techniques. **Water Research** v. 34 p. 4304-4312.

MABESOONE, J. M. & ALHEIROS, M. M. 1988. Origem da bacia sedimentar Pernambuco-Paraíba. São Paulo, **Revista Brasileira Geociências**., v.18 476-482 p.

MAFRA, D. & COZZOLINO, S. M. F., 2004. Importância do zinco na nutrição humana**. Rev. de nutrição,** 17, p. 703-711.

MAIA, S.R.R.; MARINS, R.V., 2001. Distribuição e Partição geoquímica de cádmium, Mercúrio e Cobre na costa da Região metropolitana de Fortaleza-CE, In: **Congresso Brasileiro de geoquímica,** 9., p. 1-3.

MANDAL, B. K. E SUZUKI, K. T. (2002). Arsenic round the world : a Revision. Talanta v.58 , 201-235p.

MANAHAN, S. E. (2005). **Environmental Chemistry** – Eighth Edition. USA. CRC Press LLD.

MANAHAN, S. E. 2005. **Environmental Chemistry**. 8th Ed Boca Raton (FL): CRC press. 783 p.

MARX, S. K. & KAMBER, B. S. 2014. Trace-element systematics of sediments in the Murray-Darling Basin, Australia: Sediment provenance and paleoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity, **Applied Geochemistry**, v. 25p. 1221-1237.

MARGUÍ, E. ; QUERALT. I.; CARVALHO. M. L.; HIDALGO., M. comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for elemento determination in plant specimens from na abandoned mining área. Analytica Chica Acta, v. 549, p. 197-204, 2005.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEREDO, B. R.; GABRIO , T. E SCHEWENK, M. (2000). Human and vironmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry** v. 15 p.193-202.

MENDONÇA, F.; DANNI-OLIVEIRA , I. M. 2007 **Climatologia:** Noções básicas e climas do Brasil. São Paulo: Oficina de Textos.

MOZETO, A. A. 1996. O manejo da qualidade da água e a dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do Rio Grande. Universidade Federal de São Carlos. SP

MUDROCH, A., AZCUE, J. M,.1995. Manual of aquatic sampling**. Lewis publishers,** cap. 6

MUÑOZ, A. & COSTA, M., 2012. Elucidanting the mechanisms of nickel compoud aptake: a review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity. **Tocology applied and Pharmacology, 260, 1-6.** Doi: 10.1016/j. taap.2011.12.14

NASCIMENTO, S. C.(2007). Comportamento de íons e sua associação a resíduos de indústria siderúrgica em manguezal do sistema estuarino de Santos-Cubatão /SP. Tese (Doutorado)-Universidade de são Paulo, Instituto de Geociências. 127p

NOLLER, J. S. 2000. Lead-210 Geochronology: Quaternary Geochronology Methods and Applications. AGU reference Shelf 4 The American Geophysical Union.

O'NELL, P. MAJOR ELEMENTS IN THE EARTH'S CRUST– IRON. In: (Ed**). Environmental chemistry** 2nd. Ed. New York: Chapman e Hall, 1994. cap. 9, p. 151-168.

PEDROSO, M. F. E LIMA, I. V., 2001. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Cadernos de Referencia Ambiental, v.2 centro de recursos ambientais Salvador (BA), 127p.

PAOLIELLO, M. M. B. E CHASIN A. A.M. (2001). . **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Cadernos de Referencia Ambiental, v.3 centro de recursos ambientais. Salvador (BA), 144p.

PATACA, L. C.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Quimica Nova**, v. 28, p. 579-582, 2005.

PEIXE, T. S. 2010. Avaliação das concentrações de exposição aos metais Pb, Cd, Mn e Ni .Em fundições de metais não ferrosos e correlações com marcadores de dano oxidativo. 174p. Tese de Doutorado. Toxicologia e analises toxicológicas, universidade de são Paulo.

PONTES, B.M.S. 2019. Estudo Geoquímico e Geocronológico dos Sedimentos do Rio Paratibe, Pernambuco. Recife, UFPE, Tese de Doutorado, 134p.

QUARESMA, L. F. FERRO. 2001 In: DNPM. Balanço Mineral brasileiro 2001. DNPM, 27P.

QUINÁGUIA, G. A. caracterização dos níveis basais de concentração de metais. São Paulo: Biblioteca 24horas, 2012. 1v.

RAINBOW, P. S. ; PHILIIPS, D. J. H. (1993). Cosmopolitan biomonitores of trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26 p. 593-60.

RANINBOW, P. S.; WHITE, S. L. (1989). Comparative Strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, cooper and cadmium in a decapod, an amphipod and barnacle. **Hydrobiologia**, v.174, p.245-262.

RAIMANN, C. & CARITAT, P. (1998) Chemical elements in the invironment. Spring Verlag Berlin Heidelberg New York, 378p.

RITA, F. 2000. Desempenho de um Reator UASB em escala piloto para tratamento anaeróbico de líquidos percolados de resíduos sólidos urbanos. Dissertação de Mestrado. Centro Tecnológico – Universidade federal de Santa Catarina. 99p.

ROSSETI, D.F., BEZERRA, F.H.R., & DOMINGUEZ, J.M.L. 2013 Late Oligocene-Miocene transgressions along the equatorial andeastern margins of Brazil. **Earth-Science Reviews,** 123: 87-112.

ROSSETI, D.F., BEZERRA, F.H.R., GÓES, A.M., VALERIANO, M.M., ANDRADES-FILHO, C.O., MITTANI, J.C.R., TATUMI, S.H., & BRITO NEVES, B.B. 2011. Late Quaternary sedimentation in the Paraíba Basin, Northeastern Brazil: Landform, sea level and tectonics in Eastern South America passive margin. Paleogeopraphy, Paleoclimatology, Paleoecology, 300: 191-204.

RUBIO, B., NOMBELA, M. A., VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de vigo (NW Spain): Assessment of metal pollution. **Marine Pollution Bulletin** 40(11) (2000) 968-980.

RUDNICK, R.L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry. Elsevier. 1st ed. v. 3. p.1-64. 2004.

SAAD, S.; Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste. **Boletim Técnico**, CNEN, Rio de Janeiro, v. 7, p. 9-34, 1974.

SAKUMA, A. M.; DE CAPITANI, E. M. E TIGLEA, P. (2003) arsênio. In Azevedo, F. A., e Chasim, A. A. D. M. Metais: gerenciamento da toxidade. Atheneu, São Paulo. 554p.
SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.VIDAL, M.; RAURET, G.(2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environment samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytic Chimica acta**, v. 462 59-72p.

SARIC, M. & LUCCHINI, R. , 2007. Manganese . In **Handbook on the Toxicology of metals**. G. F. Nordberg, Ed. P. 645-674. Elservi, san Diego California.

SCHAUMLÖFFEL, D. 2012. Nickel species: analysis and effects. **Journal of trace elements in medicine and Biology.** 26 p. 1-6.

SHEPARD, F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Journal Sedimentary Petrology, 24:151-158. 1954.

SHARMA, S. ; Singh, P. K.; SWAMI, R. C., & SHARMA, K. P. 2009. Exploring fish bioassay of textile dye wastewaters and their selected costituints in terms of mortality and erythrocyte disorders. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, 83, 29-34.

SANTOS, K. M. B. **Pressão ambiental sobre *Littoraria Angulifera*: acumulação de elementos químicos e mutagenicidade associadas a alterações histológicas.** Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação de mestrado, Tecnologias Energéticas e Nucleares, p. 1-103, 2016.

SHINE, J. P., IKA, R. V. E FORD, T. E (1995). Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metals contamination in New Bedford Harbor marine sediments. **Environmental Science Techonology** v.29, n.7 p. 1781-1788.

SILVA, C. S. & PEDROZO, M. F. M., 2001. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos Salvador 2001. V.5 100p. **Cadernos de Referência Ambiental.**

SILVA, J. F. G. & NETO, M. V. B. 2001. Analise da vulnerabilidade a processos erosivos da bacia hidrográfica do Rio Beberibe. Cap.7

SKOOG, D. A. WEST, D. M., HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. Fundamentos da Química Analítica, editor Thompson , são Paulo, 2006. 1055p.

SOARES, H. M. V. M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S. C.; SILVA, J. C. G. E. 1999. Sediment as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analyses of data. **Environmental Pollution,** 105 (3): 311-323.

SCHIMER, W. N. ; DREIFUS, T. V. ; BENATTO, N. C. B. ; OLIVEIRA, G. L. ; VANETO, S. ; MACHADO, G. O. (2009). A Quimica Ambiental do cromo e seus compostos. **VII Semana de Engenharia ambiental.**

SOLOMONS, W. 1998. Biogeodynamics of contaminated sediments and soils: Perspectives for future Research. **Journal of Geochemical Exploration***,* 62: 37-40.

STOCKWELL, P. B. CORNS, W. T.(1994). **Analist** v. 119 , 1641 p.

SOUZA, E. M. 2006. Estratigrafia da Seqüência Clástica Inferior (Andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba e suas Implicações Paleoestratigráficas. Recife, UFPE, Tese de Doutoramento, 375p.

SOUZA, E.M., 2006. Estratigrafia da Sequencia Clástico Inferior (Andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações Paleoestratigráficas. Recife, UFPE, Tese de Doutorado, 375p.

SOUZA, V. L. B.2007. Biodisponibilidade de metais traços em sedimentos da lagoa Olho D'água: Uma ferramenta para avaliação da contaminação ambiental. Tese (Doutorado Tecnologias Energéticas e Nucleares) Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 154p.

SUTHERLAND, R.A.; TACK. F. M. G. (2000). Metal phase associations in soil from an urban watershed, Honolulu, hawii. **The science of the total environment**, v. 256 103-113p.

SUTHERLAND, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Ni, Mn, Pb e Zn released by a three-step seqüencial extration procedure and dilute hydrochloric acid leach for soil and deposited sediment*.* **Applied geochemistry**, 14: 353-365.

SZEFER, P., Distribution of selected heavy metals and other elements in various components of southern Baltic ecosystem. **Applied Geochemi stry** 13(1998) 287-292.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; PRINZIO, R. Di.; PRINZIO, M. A. R. R. Di. 2003. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos** - 5ª revisão. Rio de Janeiro-IRD/CNEN. 239p

TEVES, M. L. U. 2001. Lixo urbano contaminação por resíduos de tintas e vernizes. São Paulo: Fundacentro.

TONANI, K. A. A., 2008. Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da estação de tratamento de esgoto de Ribeirão Preto Dissertação de mestrado ribeirão Preto - São Paulo.

VAITSMAN. D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. Para que serve os elementos químicos. Rio de janeiro interciências 2001. 1ed. 286p.

VAINCHENCHER, 2008 Semira Adler. Beberibe (Rio e bairro, Recife) Fundação Joaquim Nabuco, Recife. Disponível em: http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisa escolar acesso em 01 de junho 2015.

VEINOTT, G.; PERRON_CASHMAN, S.; ANDERSON. M. R. 2001. Baseline Metal Concentrationa in Coastal Labrador sediments. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 42 n. 3 p. 187-192.

VON SPERLING, M.; MOREIRA DA COSTA, A. M. L.; Castro, A. A. 1995. Manual de Saneamento e Proteção ambiental para os municípios. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2ed. P. 113-360

VOGEL, A. I. 1986. **Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara,

WHO (2003). Aluminium in Drinking Water. World health Organization: WWW.who.int/water_sanitation_health/dwq/wsh0304_53/en/index.html. acesso em 28/04/2018.

WHO (1981). WORLD HEALTH ORGANIZATION. Mangase. Genova, Environmental health criteria17

WHO (2003). Environmental health criteria número 134. **Cadmium International programme on chemical safety (ICPS)** Monograph, 1992.

WINDOW, H.L.; NIENCHESKI, L.F. & SMITH Jr. R. G. 1999. Biogechemistry of nutrient and trace metal in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). **Estuarine, coastal and shelf science***,* 48: 113-123.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. 1985. The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford. 312.

PEJRUP, M. 1988. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In Boer, P.L.; van Gelder, A % Nio, S.D. (ed). Tide-influenced sedimentary Environments and Facies. D. Reidel, Dordrecht. P. 289-300.

APÊNDICE A - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA ÁGUA SUPERFICIAL DOS PONTOS DE COLETAS DE AMOSTRA DE SEDIMENTOS

Pontos de coleta	Identificação	pH	Condutividade	Temperatura
BE01	Rio Araçá	5,98	83,9 µs/cm	27
BE02	Rio das Pacas	5,43	108,5µs/cm	26
BE03	Capungópolis	6,39	90,4 µs/cm	26
BE04	Captação da Compesa	6,70	91,5 µs/cm	28
BE05	Guabiraba 1	6,62	56,8 µs/cm	28
BE06	Montante da Minerva	6,52	545 µs/cm	27
BE07	Jusante da Minerva	6,57	553 µs/cm	27
BE08	Portão do gelo	6,39	207 µs/cm	30
BE09	II Perimetral	6,26	209 µs/cm	29
BE10	ETE Peixinhos	6,45	478 µs/cm	29
BE11	Curtume Santo Maria	7,05	1306 µs/cm	30
BE12	PE 01 memorial	7,12	5,40 ms/cm	28
BE13	Bacia de Santo Amaro	7,08	9,8 ms/cm	28
BE14	EAMPE	6,81	10,26 ms/cm	27
BE15	Canal da Malária	6,97	2,19 ms/cm	28
BE16	Canal Vasco da Gama	6,59	824ms/cm	29
BE17	Canal Lava Tripas	6,70	531 µs/cm	29
BE18	Rio Morno	6,56	461 µs/cm	30

APENDICE B - RESULTADOS DA ANÁLISE GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E CARBONATOS (CO_3) DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ÁREA ESTUDADA

Ponto	MO	CO_3	Fe	Al	Mn	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	As	Argila
BE 1	7,7	2,2	7.800	3.300	27,7	8,3	1,2	6,5	17,3	<0,03	27,0	0,09	40,5
BE 2	9,1	7,6	9.700	2.300	12,1	6,6	1,4	2,8	24,2	<0,03	9,9	0,19	1,1
BE 3	7,6	6,5	28.100	3.900	3,9	6,7	1,4	2,8	39,7	<0,03	4,6	0,10	1,2
BE 4	9,0	5,0	3.000	1.100	6,8	3,1	1,7	6,0	22,7	<0,03	1,6	0,09	26,1
BE 5	5,4	9,2	1.600	2.100	65,1	5,2	1,8	15,2	26,0	<0,03	18,7	0,12	0,6
BE 6	9,8	8,7	4.300	2.200	16,4	1,7	1,9	35,5	39,0	<0,03	76,3	0,17	11,8
BE 7	8,8	10,1	6.800	5.400	43,1	1,1	2,3	34,1	36,7	1,6	151,8	0,15	12,1
BE 8	7,3	4,9	5.500	3.800	39,9	1,7	2,4	51,6	46,4	1,2	177,8	0,19	9,9
BE 9	10,2	8,4	7.200	4.800	56,6	1,8	2,8	37,2	41,6	2,6	279,1	0,32	15,7
BE 10	8,7	7,2	6.300	4.200	41,3	1,9	2,8	83,5	50,7	1,7	212,8	0,32	11,3
BE 11	16,0	9,1	8.200	3.000	45,7	2,1	3,1	50,0	51,5	3,3	451,0	0,49	21,2
BE 12	10,2	10,5	4.900	30.000	33,6	24,0	3,8	44,5	57,4	2,3	267,2	0,99	49,6
BE 13	10,1	10,0	6.300	21.400	45,7	31,0	3,2	21,8	17,3	1,9	244,6	0,27	18,6
BE 14	6,6	9,3	6.600	20.500	68,2	23,6	3,4	38,1	20,7	0,1	191,4	0,22	18,4
BE 15	6,9	4,8	5.000	12.900	63,4	15,0	3,3	30,2	44,9	1,8	192,7	0,14	8,3
BE 16	6,9	9,7	5.900	11.600	42,6	16,8	3,5	31,2	13,5	0,5	195,8	0,19	23,3
BE 17	6,8	5,5	4.700	12.100	40,4	15,2	3,5	71,8	24,4	2,6	364,5	0,11	1,8
BE 18	8,7	9,1	5.100	39.200	56,7	19,1	3,5	38,8	40,0	2,9	89,4	0,07	3,7

As amostras de sedimentos foram analisadas através de lixiviação com 10 ml de HCl 0,5M por 1hora, em seguida filtrado e avolumado com HNO_3 a 2 %. As concentrações dos metais estão expressas em $mg.kg^{-1}$, enquanto, para MO, CO_3 e argila, estão em %

APÊNDICE C – GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA

Rio Beberibe														
Testemunho nº 01 Rio Pacas (Rio do Toco)														
Perfil	Idade	MO	CO_3	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Ni	As	Argila
0-3	2016	4,2	2,2	3.400	10.100	2,1	9,0	3,7	2,2	18,8	1,6	4,7	0,04	19,0
3-6	1997	4,9	3,2	800,0	8.800	1,0	8,1	4,6	3,4	18,4	2,4	5,2	0,05	25,4
6-9	1978	1,1	3,0	900,0	4.300	0,1	8,9	3,7	2,0	1,	6,2	5,6	0,06	21,3
9-12	1958	0,8	4,2	1.100	4.600	0,1	1,1	3,7	1,0	1,	2,5	1,7	0,04	31,9
12-15	1939	0,9	4,2	900,0	3.400	0,1	9,0	3,9	0,9	2,	8,2	3,4	0,04	18,1
15-18	1920	1,1	4,4	800,0	3.500	0,1	9,7	3,7	0,7	3,0	1,4	4,0	0,20	30,2
18-21	1901	0,9	4,3	900,0	3.100	0,1	9,8	3,8	1,0	5,5	4,0	2,0	0,35	33,7
21-24														
24-27														
27-30														
30-33														
33-36														
Taxa de Sedimentação 0,16 cm/ano														

As concentrações dos metais estão expressas em $mg.kg^{-1}$, enquanto, para MO, CO_3 e argila, estão em %

APÊNDICE D - GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA

Rio Beberibe														
Testemunho nº 02 (Curtume)														
Perfil	Idade	MO	CO_3	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Ni	As	Argila
0-3	2016	7,7	5,6	5.500	25.000	71,8	21,4	3,5	192,7	65,4	40,0	2,6	0,54	21,6
3-6	2006	1,6	1,8	4.000	12.000	38,3	18,0	3,5	195,9	58,8	20,3	0,7	0,28	2,0
6-9	1996	2,4	2,4	3.400	20.100	54,8	23,4	3,5	364,3	85,7	35,3	2,7	0,31	13,5
9-12	1986	0,6	1,3	2.800	11.600	38,8	20,6	3,7	258,0	59,9	33,7	0,5	0,43	1,6
12-15	1975	0,6	1,2	2.200	8.700	29,3	14,7	3,4	165,0	42,7	24,2	0,7	0,32	10,0
15-18	1965	5,9	2,4	4.001	18.100	62,8	21,5	3,6	276,6	60,6	33,8	1,9	0,22	12,7
18-21	1955	7,2	5,1	5.100	17.100	49,3	18,7	3,8	233,7	60,1	23,7	1,8	0,27	21,5
21-24	1945	0,7	1,0	3.400	12.900	38,9	18,6	4,1	184,1	54,6	20,8	1,8	0,40	1,3
24-27	1935	3,7	2,2	5.000	20.800	60,7	21,2	4,0	281,1	82,5	26,4	3,1	0,40	10,2
27-30	1925	8,4	4,8	4.500	23.800	57,8	22,2	4,1	268,0	78,6	25,4	3,1	0,31	14,5
30-33	1915	1,6	7,6	5.200	25.700	68,6	23,5	4,3	335,0	82,8	30,0	4,3	0,24	30,6
33-36	1904	14,6	7.9	5.700	24.600	76,1	23,4	4,2	362,8	82,2	29,7	5,0	0,31	38,9
Taxa de Sedimentação 0.30 cm/ano														

As concentrações dos metais estão expressas em $mg.kg^{-1}$, enquanto, para MO, CO_3 e argila, estão em %

APÊNDICE E - GEOCRONOLOGIA E CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS, MATÉRIA ORGÂNICA (MO), CO_3 E ARGILA

Rio Beberibe														
Testemunho nº 03 (EAMPE) Escola de Aprendizes Marinheiros de PE														
Perfil	Idade	MO	CO_3	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Ni	As	Argila
0-3	2016	5,1	4,8	2.900	27.000	46,0	33,2	5,2	254,2	49,0	28,6	4,7	0,17	3,3
3-6	2009	3,4	3,8	2.300	25.000	26,2	31,2	4,9	232,6	69,4	28,7	5,2	0,21	10,5
6-9	2002	4,6	6,3	2.300	27.100	20,3	37,0	4,8	183,1	47,3	27,8	5,6	0,18	25,6
9-12	1995	3,3	3,4	1.600	5.300	14,0	15,7	4,4	65,7	18,5	8,0	1,7	0,18	9,1
12-15	1988	1,2	2,9	1.700	6.900	6,9	21,5	4,5	36,5	31,0	6,0	3,4	0,18	10,5
15-18	1981	1,4	3,6	1.800	6.600	7,5	22,7	4,7	41,5	32,9	7,0	4,0	0,03	18,4
18-21	1974	2,4	4,4	1.600	11.200	1,7	31,1	4,7	11,0	26,0	22,3	2,0	0,01	20,8
21-24	1967	4,1	5,6	1.300	7.400	8,0	26,9	4,3	87,6	21,1	17,8	1,7	0,01	35,0
24-27	1960	4,0	5,6	1.400	11.500	9,0	41,4	4,8	103,4	26,9	21,7	2,0	0,01	20,1
27-30	1953	2,0	3,7	1.200	5.500	19,7	26,4	4,7	86,1	22,3	20,6	2,7	0,01	19,4
30-33														
33-36														
Taxa de Sedimentação 0.43 cm/ano														

As concentrações dos metais estão expressas em $mg.kg^{-1}$, enquanto, para MO, CO_3 e argila, estão em %

APÊNDICE F - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS, EM SEDIMENTOS DE FUNDO DETERMINADOS POR EDXRF

Ponto	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Ti	Si	Ga	Sr	Mg	K	Ca	V
BE 1	162.200	44.400	224,0	13,8	75,0	20,0	7.659	216.900	22,0	62,0	4.211	6.470	1.810	135,0
BE 2	168.400	49.800	1.251	7,5	46,0	14,0	9.090	211.000	22,0	23,0	4.189	2.700	690,0	171,0
BE 3	160.400	67.300	219,0	11,2	30,0	47,0	7.839	202.800	21,0	10,0	4.264	2.600	210,0	135,0
BE 4	145.850	27.400	149,0	10,8	49,0	17,0	7.322	221.500	20,0	22,0	4.189	3.250	800,0	142,0
BE 5	163.000	66.100	277,0	10,0	56,0	35,0	8.113	200.800	22,0	49,0	4.255	3.430	1.200	145,0
BE 6	165.600	35.700	172,0	12,2	32,0	36,0	6.839	223.100	22,0	31,0	4.189	3.860	2.260	109,0
BE 7	169.100	44.100	242,0	24,1	276,0	42,0	7.634	205.900	22,0	78,0	4.189	5.430	7.110	134,0
BE 8	146.200	35.700	227,0	26,8	321,0	46,0	6.832	221.400	21,0	88,0	4.473	5.540	9.570	125,0
BE 9	159.700	45.000	236,0	31,1	422,0	48,0	7.796	211.600	21,0	117,0	4.189	6.310	10.280	135,0
BE 10	106.700	34.000	194,0	50,1	317,0	39,0	5.340	190.400	19,0	191,0	5.736	5.670	49.780	78,0
BE 11	130.800	45.100	216,0	29,01	746,0	61,0	7.595	189.500	22,0	154,0	4.328	7.230	8.790	133,0
BE 12	153.300	42.200	235,0	33,08	413,0	54,0	7.410	209.100	22,0	150,0	4.189	7.340	8.330	124,0
BE 13	124.000	37.000	213,0	33,0	387,0	46,0	5.885	204.000	20,0	228,0	4.594	11.880	27.550	97,0
BE 14	111.500	31.700	238,0	26,4	198,0	39,0	5.761	216.600	20,0	309,0	5.532	11.800	36.310	90,0
BE 15	88.400	21.900	205,0	19,8	294,0	40,0	4.399	267.500	18,0	106,0	4.288	9.950	15.900	55,0
BE 16	162.900	43.800	238,0	18,1	254,0	44,0	8.293	203.400	22,0	77,0	4.189	4.080	5.160	147,0
BE 17	132.737	30.600	214,0	16,2	282,0	26,0	6.604	246.700	20,0	80,0	4.189	5.160	5.160	103,0
BE 18	156.225	44.600	248,0	27,6	319,0	55,0	8.057	231.100	22,0	118,0	4.189	6.060	10.550	137,0

Valores estão expressos em $mg.kg^{-1}$

APÊNDICE G - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF

Rio Beberibe															
Testemunho 01 Rio Pacas (Rio do Toco)															
Perfil	Idade	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Ti	Si	Ga	Sr	Mg	K	Ca	V
0-3	2016	174.800	242.800	217,0	12,5	64,0	16,0	7.805	230.700	23,0	23,0	4.189	2.700	360,0	134,0
3-6	1997	189.350	15.400	234,0	13,3	50,0	50,0	8.591	222.200	25,0	40,0	4.189	2.760	220,0	156,0
6-9	1978	197.753	11.400	181,0	10,0	30,0	13,0	7.285	237.700	21,0	13,0	4.189	2.560	120,0	122,0
9-12	1958	196.663	15.500	208,0	17,7	39,0	26,0	8.382	201.900	25,0	38,0	4.189	2.670	200,0	152,0
12-15	1939	218.500	12.200	179,0	11,3	31,0	10,0	7.409	218.500	21,0	21,0	4.189	2.360	130,0	129,0
15-18	1920	185.618	12.400	173,0	13,0	36,0	20,0	7.184	221.100	22,0	33,0	4.189	2.370	120,0	126,0
18-21	1901	201.100	12.100	193,0	10,7	35,0	20,0	7.438	230.300	21,0	20,0	4.189	2.650	100,0	126,0
21-24															
24-27															
27-30															
30-33															
33-36															

Valores estão expressos em $mg.kg^{-1}$

APÊNDICE H - CONCENTRAÇÕES DE TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF

Rio Beberibe															
Testemunho 02 Curtume															
Perfil	Idade	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Ti	Si	Ga	Sr	Mg	K	Ca	V
0-3	2016	122.161	35.700	223,0	31,6	404,0	52,0	5.800	197.700	21,0	221,0	6.553	11.700	25.660	92,0
3-6	2006	13.373	35.200	210,0	33,7	347,0	39,0	6.100	204.400	21,0	142,0	5.024	10.280	20.510	98,0
6-9	1996	106.716	34.000	194,0	50,1	317,0	39,0	5.340	190.400	19,0	191,0	5.736	13.550	49.780	78,0
9-12	1986	128.378	36.600	246,0	3,0	298,0	49,0	6.159	197.200	21,0	184,0	5.370	10.640	33.630	103,0
12-15	1975	78.489	30.500	178,0	7,0	215,0	27,0	4.170	172.200	19,0	209,0	6.427	16.380	97.200	56,0
15-18	1965	95.056	29.500	208,0	5,3	179,0	25,0	4.558	192.400	19,0	167,0	5.249	15.250	74.140	63,0
18-21	1955	130.559	31.900	225,0	2,8	193,0	50,0	6.156	209.800	21,0	154,0	5.086	13.820	13.740	95,0
21-24	1945	128.182	28.400	201,0	1,8	148,0	33,0	5.892	213.900	20,0	102,0	4.305	-	8.370	91,0
24-27	1935	128.759	34.500	206,0	2,3	181,0	48,0	5.922	203.500	20,0	141,0	4.843	12.820	14.970	89,0
27-30	1925	120.577	30.700	200,0	2,2	170,0	49,0	5.996	213.000	20,0	156,0	4.935	12.840	19.730	104,0
30-33	1915	141.774	39.400	262,0	3,1	552,0	65,0	7.137	214.600	20,0	148,0	5.601	9.380	8.890	116,0
33-36	1904	147.295	31.600	247,0	18,1	278,0	40,0	6.146	231.400	20,0	77,0	4.189	6.070	5.660	86,0

Valores estão expressos em $mg.kg^{-1}$

APÊNDICE I - CONCENTRAÇÕES DE TOTAIS DE METAIS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NOS TESTEMUNHOS DETERMINADOS POR EDXRF

Rio Beberibe															
Testemunho 03 EAMPE (escola de Aprendizes Marinheiros de PE)															
Perfil	Idade	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Ti	Si	Ga	Sr	Mg	K	Ca	V
0-3	2016	163.045	39.800	290,0	24,8	404,0	50,0	7.022	217.000	20,0	11,0	4.191	7.190	8.340	121,0
3-6	2009	174.858	36.100	239,0	1,0	326,0	68,0	7.286	219.100	21,0	76,0	4.189	6.270	6.680	118,0
6-9	2002	164.353	269.400	176,0	13,5	155,0	46,0	6.614	236.900	20,0	55,0	4.189	5.120	4.220	114,0
9-12	1995	167.677	39.100	212,0	2,0	425,0	59,0	7.808	204.300	20,0	112,0	4.225	6.600	3.930	131,0
12-15	1988	145.868	33.500	216,0	20,1	382,0	53,0	6.772	226.400	20,0	120,0	5.030	7.410	8.720	106,0
15-18	1981	154.018	30.500	192,0	2,0	284,0	55,0	6.877	226.900	21,0	81,0	4.189	6.340	7.750	121,0
18-21	1974	139.223	36.000	240,0	29,9	439,0	14,0	7.218	220.900	1,0	4,0	4.478	7.600	11.080	104,0
21-24	1967	146.286	38.900	249,0	24,3	432,0	61,0	7.224	216.600	21,0	134,0	4.208	8.000	9.410	110,0
24-27	1960	150.251	44.000	280,0	2,0	525,0	60,0	7.690	204.500	23,0	134,0	4.550	7.950	11.400	133,0
27-30	1953	131.463	38.800	267,0	35,4	568,0	61,0	6.788	218.100	21,0	147,0	4.690	8.210	12.400	105,0
30-33															
33-36															

Valores estão expressos em $mg.kg^{-1}$