

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DE SOLOS E
SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO PARA MONITORAÇÃO DA
QUALIDADE AMBIENTAL DE MANGUEZAL DE PERNAMBUCO**

DENILSON TENORIO DE LYRA

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife, PE
Agosto, 2016

DENILSON TENORIO DE LYRA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DE SOLOS E
SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO PARA MONITORAÇÃO DA
QUALIDADE AMBIENTAL DE MANGUEZAL DE PERNAMBUCO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife, PE
Agosto, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

L992d

Lyra, Denilson Tenorio de.

Determinação de elementos químicos de solos e sedimentos em suspensão para monitoração da qualidade ambiental de manguezal de Pernambuco. / Denilson Tenorio de Lyra. - Recife: O Autor, 2016.
98 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Rio Beberibe. 2. Impacto antropogênico. 3. EDXRF. 4. FAAS. 5. ICP-MS. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-20

Determinação de Elementos Químicos de Solos e Sedimentos em Suspensão para Monitoração da Qualidade Ambiental de Manguezais de Pernambuco

Denilson Tenorio de Lyra

APROVADA EM: 04.08.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. André Maciel Netto – DEN/UFPE

Profa. Dra. Rebeca da Silva Cantinha – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Ebénezer Moreno Souza – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICATÓRIA

A Julyanne, meus pais, Juritaity e Maria, minhas filhas, Luana e Marina, e ao meu irmão, Denis.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter no controle e tranquilidade durante todo o andamento no mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elvis Joacir De França, pela paciência, tranquilidade e dedicação de me passar todo seu conhecimento para a concretização do mestrado.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, pelo suporte financeiro por meio de bolsa de estudos.

Ao Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE), por receberem-me no desenvolvimento e realização deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) e ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN-UFPE).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) pelo aprendizado propiciado.

Aos componentes da banca avaliadora, pela disponibilidade e contribuição para enriquecimento de meu trabalho.

Aos técnicos do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste pelo auxílio e contribuição no desenvolvimento das atividades laboratoriais.

Aos servidores do Departamento de Energia Nuclear e do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste pela disponibilidade sempre que solicitados.

Aos meus colegas e companheiros do mestrado pela amizade, companheirismo e horas de estudo compartilhadas.

Às secretárias Kalidja e Nilvânia pela cordialidade e empenho para atender minhas solicitações.

A todos os meus amigos e familiares, pelo incentivo e por estarem bastantes presentes em todos os momentos.

As minhas filhas Luana e Marina, por serem ótimas filhas e maior inspiração para saber que toda essa luta valerá a pena.

RESUMO

A industrialização e a expansão urbana aumentam os problemas de contaminação ambiental devido à liberação descontrolada de efluentes industriais e domésticos. Como os solos de mangues são provenientes de sedimentos fluviais e marinhos sob a influência constante das marés, esse compartimento ecológico merece esforços quanto à determinação de sua composição química. Por outro lado, ainda não está claro o papel dos sedimentos em suspensão dada sua capacidade de transporte de uma grande gama de substâncias químicas para a formação desses solos. Por essa razão, o objetivo deste trabalho foi determinar Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U e Zn pela combinação das técnicas de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS nos solos do manguezal urbano do Rio Beberibe, Pernambuco, Brasil. Os elementos químicos Al, Br, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Sr e Zn também foram quantificados por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe, em local próximo à sua foz. Foram coletadas 30 amostras de solo na profundidade de 0-20 cm no manguezal. Já para os sedimentos em suspensão, oito amostras compostas de aproximadamente 20 litros de água no Rio Beberibe foram coletadas ao longo de 105 minutos (15 minutos cada) em um evento de chuva. A preparação das amostras de solos envolveu a secagem, moagem e homogeneização. Após seis meses de sedimentação espontânea, o particulado em suspensão foi extraído a partir de sucção do sobrenadante e centrifugação, seguida por secagem a frio e homogeneização para a obtenção das amostras. Porções analíticas (0,5 g) das amostras de solos, de sedimentos em suspensão e de materiais de referência certificados foram transferidas para tubos de polietileno vedados com polipropileno especificamente desenvolvido para a análise por EDXRF. Porções-teste (0,1 g) das amostras de solos, materiais de referência e brancos analíticos foram submetidas a tratamento químico para possibilitar a análise por FAAS e ICP-MS. De acordo com os valores do número E_n obtidos a partir da análise dos materiais de referência SRM 2709 *San Joaquin Soil*, SRM 2711 *Montana Soil* e IAEA *Soil 7*, as técnicas foram adequadas para a quantificação dos elementos químicos nas amostras de solos e de sedimentos em suspensão. Os resultados da composição mostraram variabilidade considerável nas frações de massa de elementos terrígenos Al, Fe, Si e Ti nos solos do manguezal urbano. As concentrações máximas de elementos químicos relevantes do ponto de vista de impacto ambiental atingiram 0,49 mg kg⁻¹ para Cd, 48 mg kg⁻¹ para Cu, 185 mg kg⁻¹ para Mn, 14,5 mg kg⁻¹ para Mo, 31 mg kg⁻¹ para Ni, 71 mg kg⁻¹ para Pb, 1,6 mg kg⁻¹ para Sb e 192 mg kg⁻¹ para Zn. De acordo com a legislação vigente para o Estado de Pernambuco, as concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn estão acima dos valores normativos para solos. Contudo, ao se considerar as recomendações internacionais para a garantia da qualidade ambiental de ecossistemas aquáticos, apenas Zn ultrapassou a faixa de concentração em que efeitos adversos para a biota ocasionalmente ocorrem. Para os sedimentos em suspensão, diferentes fontes de elementos químicos foram cogitadas para a área estudada baseados nos resultados da Análise por Componentes Principais. Ainda, os elementos químicos Al, Ti e Zn determinados nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe apresentaram frações de massa superiores às médias mundiais, alcançando 129.000 mg kg⁻¹, 6.600 mg kg⁻¹ e 248 mg kg⁻¹, respectivamente. Os resultados enfatizam a necessidade de contínua monitoração dos ecossistemas aquáticos, principalmente em ambiente urbano.

Palavras-chave: Rio Beberibe. impacto antropogênico. EDXRF. FAAS e ICP-MS.

ABSTRACT

Environmental contamination problems have increased with the industrialization and urban expansion due to uncontrolled release of industrial and domestic wastewater. As mangrove soils are formed by fluvial and marine sediments under constant tidal influence, this ecological compartment is of utmost relevance for the determination its chemical element composition. Otherwise, it is still not clear the contribution of suspended sediments due to its capability of transportation of a wide range of chemical substances for the development of these soils. For this reason, the objective of this work was to determine Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U and Zn by the combination of the analytical techniques Energy Dispersion X-Ray Fluorescence – EDXRF, Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS in the urban mangrove soils from Beberibe River, Pernambuco, Brasil. The chemical elements Al, Br, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Sr and Zn were also quantified by EDXRF in the Beberibe's suspended sediments from a local near the estuary. For soil, 30 samples were collected at the 0-20 cm depth in the mangrove. Considering the suspended sediments, eight composite water samples of 20 L were sampled along 105 minutes (15 minute each) in the Beberibe River during a rain event. Soil sample preparation involved drying, milling and homogenizing. After six months of spontaneously sedimentation, the suspended matter was extracted by means of suction and centrifugation, followed by freeze-drying and homogenizing to obtain suspended sediment samples. Analytical portions (0.5 g) of soil and suspended sediment samples and certified reference materials were transferred for polyethylene vials sealed with polypropylene film specifically developed for EDXRF analysis. Test portions (0.1 g) of soil samples, reference materials and analytical blanks were chemically treated for FAAS and ICP-MS analyses. According to the Number E_n values obtained through the analysis of the reference material SRM 2709 San Joaquin Soil, SRM 2711 Montana Soil and IAEA Soil 7, the analytical techniques were adequate for quantifying chemical elements in the soil and suspended sediment samples. The results showed a considerable variability for the terrigenous chemical elements Al, Fe, Si and Ti in the urban mangrove soils. The maximum concentrations of chemical elements of relevance for environmental impacts achieved 0.49 mg kg^{-1} for Cd, 48 mg kg^{-1} for Cu, 185 mg kg^{-1} for Mn, 14.5 mg kg^{-1} for Mo, 31 mg kg^{-1} for Ni, 71 mg kg^{-1} for Pb, 1.6 mg kg^{-1} for Sb and 192 mg kg^{-1} for Zn. In accordance with the Pernambuco State's legislation, the concentrations of Cu, Ni, Pb and Zn were above the normative values for soils. Although, considering the international recommendations for environmental quality assurance for aquatic ecosystems, only Zn surpassed the concentration range in which the possible adverse effects on the biota occasionally occur. For suspended sediments, different sources of chemical elements were realized for the studied area based on the Principal Component Analysis results. Besides, the chemical elements Al, Ti and Zn determined in the Beberibe River suspended sediments showed mass fractions higher than the world mean values, achieving $129.000 \text{ mg kg}^{-1}$, 6.600 mg kg^{-1} and 248 mg kg^{-1} , respectively. The results emphasized the needs of continuous monitoring of aquatic ecosystems mainly in urban environment.

Keywords: Beberibe River. anthropogenic impact. EDXRF. FAAS and ICP-MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	–	Distribuição da biodiversidade no ecossistema manguezal.....	18
Figura 2	–	Distribuição dos manguezais no mundo e do número de espécies de mangue.....	19
Figura 3	–	Bacia hidrográfica do Beberibe.....	22
Figura 4	–	Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos químicos em sedimentos em suspensão.....	27
Figura 5	–	Funcionamento de equipamento de EDXRF.....	30
Figura 6	–	Espectro típico de amostra de solo medido com um espectrômetro de EDXRF.....	31
Figura 7	–	Esquema de uma lâmpada de cátodo oco.....	32
Figura 8	–	Funcionamento do espectrômetro de absorção atômica.....	33
Figura 9	–	Componentes do ICP-MS.....	34
Figura 10	–	Localização do Parque Memorial Arcoverde, Recife, Estado de Pernambuco. A. Local de coleta de solos. B. Ponto de amostragem de sedimentos em suspensão.....	38
Figura 11	–	Distribuição das amostras de solo coletadas às margens do Rio Beberibe no Manguezal do Parque Memorial Arcoverde. Os números indicam o número de amostras coletadas nos raios A, B, C, D e E.....	39
Figura 12	–	Dados de precipitação coletados em novembro de 2014 para o Estado de Pernambuco.....	40
Figura 13	–	Dados de precipitação coletados em julho de 2015 para o Estado de Pernambuco.....	40
Figura 14	–	Procedimentos para obtenção do particulado sólido dos sedimentos em suspensão. A. Separação dos sedimentos em suspensão decantado. B. Amostra após a sucção da água sobrenadante. C. Centrífuga Excelsa II da Fanem. D. Sedimento após a centrifugação. E. Liofilização das amostras de sedimentos em suspensão no equipamento Savant modelo Micro Modulyo. F. Cápsulas contendo a amostra para análise por EDXRF.....	41

Figura 15	–	Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF.....	42
Figura 16	–	Equipamento SpectrAA 220 da Varian/Agilent.....	45
Figura 17	–	Equipamento ICP-MS, modelo NexION 300D da Perkin Elmer.....	46
Figura 18	–	Distribuição de Al, Br e Ca (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	58
Figura 19	–	Distribuição de Cd, Cu e Fe (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	59
Figura 20	–	Distribuição de K (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	60
Figura 21	–	Distribuição de Mn, Mo e Ni (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	62
Figura 22	–	Distribuição de Pb e Sb (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	63
Figura 23	–	Distribuição de Si e Sr (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	65
Figura 24	–	Distribuição de Th, Ti e U (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	66
Figura 25	–	Distribuição de Zn (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.....	67
Figura 26	–	Concentração total de sedimentos em suspensão (mg L^{-1}) do Rio Beberibe quantificados ao longo de 105 minutos.....	69
Figura 27	–	Concentrações (mg kg^{-1}) de Mn, P, Pb, Sr e Zn em função do tempo de coleta dos sedimentos em suspensão.....	71
Figura 28	–	Concentrações (mg kg^{-1}) de Al, Fe, Si e Ti em função do tempo.....	72
Figura 29	–	Concentrações (mg kg^{-1}) de Br, Ni e Rb em função do tempo.....	74
Figura 30	–	Concentrações (mg kg^{-1}) de Ca e K em função do tempo de coleta.....	75
Figura 31	–	Componentes principais para os solos do Rio Beberibe.....	77
Figura 32	–	Componentes principais para sedimentos em suspensão do Rio Beberibe.....	78
Figura 33	–	Comparação das concentrações médias de Al, Fe, Mn e Ni em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.....	79

Figura 34	–	Comparação das concentrações médias de Pb, Ti e Zn em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.....	80
Figura 35	–	Comparação das concentrações médias de Br, Ca e K em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.....	81
Figura 36	–	Comparação das concentrações médias de Si e Sr em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Consequências das atividades antrópicas no ecossistema estuarino.....	21
Tabela 2	– Valores de referência da qualidade do solo (VRQ) e registrados no Chemical Abstracts Service (CAS) do Estado de Pernambuco.....	25
Tabela 3	– Limites de detecção para alguns elementos químicos determinados por métodos espectrométricos. AA = Absorção Atômica.....	36
Tabela 4	– Configuração do equipamento para determinação de elementos químicos nas amostras de solo e sedimento em suspensão por EDXRF.....	43
Tabela 5	– Condições analíticas para a determinação de Cu, K, Mn e Zn por FAAS.....	45
Tabela 6	– Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado SRM 2709 <i>San Joaquin Soil</i> ($n = 3$) analisado por EDXRF.....	51
Tabela 7	– Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA Soil 7 ($n = 3$) analisado por EDXRF.....	52
Tabela 8	– Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 2709 <i>San Joaquin Soil</i> analisado por FAAS.....	53
Tabela 9	– Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}), suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança e os cálculos de Número E_n para o material de referência SRM 2709 <i>San Joaquin Soil</i> e SRM 2711 <i>Montana Soil</i> analisado por ICP-MS.....	54

Tabela 10	– Estatística descritiva para as médias (n = 6) das concentrações dos elementos químicos (mg kg ⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos (Min) e máximos (Max) obtidos nos raios do Parque Memorial Arcoverde.....	56
Tabela 11	– Concentrações médias (mg kg ⁻¹) para os solos do Parque Memorial Arcoverde. Valores da Instrução normativa CPRH nº 007/2014.....	57
Tabela 12	– Estatística descritiva para as médias das concentrações de Mn, Mo, Ni, Pb e Sb (mg kg ⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos e máximos obtidos nos raios A, B, C, D e E do Parque Memorial Arcoverde.....	61
Tabela 13	– Estatística descritiva para as concentrações médias dos elementos químicos (mg kg ⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos e máximos obtidos nos raios A, B, C, D e E do Parque Memorial Arcoverde.....	64
Tabela 14	– Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos determinados nos solos do Parque Memorial Arcoverde.....	68
Tabela 15	– Concentrações de Mn, Pb e Sr (mg kg ⁻¹) obtidas por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe (n = 8).....	70
Tabela 16	– Estatística descritiva das concentrações (mg kg ⁻¹) de Al, Fe, Si e Ti e óxidos determinadas nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe (n = 8) por EDXRF.....	72
Tabela 17	– Concentrações (mg kg ⁻¹) de Br e Ni determinadas por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe por EDXRF.....	73
Tabela 18	– Concentrações (mg kg ⁻¹) de Ca e K quantificadas por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe (n = 8).....	74
Tabela 19	– Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos determinados em sedimentos em suspensão do Parque Memorial Arcoverde.....	76
Tabela 20	– Comparação entre as frações de massa obtidas (mg kg ⁻¹) do Rio Beberibe e do Rio Piracicaba em sedimentos em suspensão.....	82

Tabela 21 – Comparação entre as concentrações obtidas (mg kg^{-1}) dos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe e do Rio Ipojuca.....	83
Tabela 22 – Comparação das concentrações (mg kg^{-1}) de alguns elementos químicos quantificados nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe com dados mundiais.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
EDL	<i>Electrodeless Discharge Lamp</i> / Lâmpada de Descarga sem Eletrodo
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescência de raios-X por Dispersão de Energia
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> / Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
HCL	<i>Hollow-Cathode Lamp</i> / Lâmpada de Cátodo Oco
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> / Agência Internacional de Energia Atômica
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> / Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i> / Análise por Ativação Neutrônica Instrumental
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PMA	Parque Memorial Arcoverde
RM	<i>Reference Material</i> / Material de Referência
RMR	Região Metropolitana do Recife
SRM	<i>Standard Reference Material</i> / Material de Referência Padrão (NIST)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Manguezal	17
2.2 Manguezais urbanos	19
2.3 Bacia Hidrográfica do Beberibe	21
2.4 Solos de manguezais	23
2.5 Sedimentos em suspensão	25
2.6 Técnicas analíticas	28
2.6.1 EDXRF – Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia	29
2.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS	31
2.6.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1 Área de estudo.....	37
3.2 Amostragem e preparação das amostras.....	38
3.2.1 Amostragem e preparação das amostras de solos.....	38
3.2.2 Amostragem e preparação das amostras de sedimentos em suspensão	40
3.3 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF	42
3.4 Tratamento químico das amostras de solo	44
3.5 Análises químicas por FAAS	44
3.6 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS	46
3.7 Qualidade do procedimento analítico	47
3.7.1 Incertezas analíticas	47
3.7.2 Número E_n	47
3.8 Análise estatística	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Qualidade dos procedimentos analíticos	49
4.1.1 EDXRF	49
4.1.2 FAAS	51
4.1.3 ICP-MS	52
4.2 Composição química de solos de mangue do Parque Memorial Arcoverde	54

4.2.1 Elementos químicos Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe e K	54
4.2.2 Elementos químicos Mn, Mo, Ni, Pb e Sb	59
4.2.3 Elementos químicos Si, Sr, Th, Ti, U e Zn.....	62
4.2.4 Correlações entre os elementos químicos.....	66
4.3 Sedimentos em suspensão	67
4.3.1 Elementos químicos nos sedimentos em suspensão	68
4.3.2 Correlação entre elementos químicos.....	74
4.4 Análise por componentes principais - PCA.....	75
4.5 Monitoração ambiental	81
5. CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

Os manguezais são ambientes produtivos facilitadores da deposição sedimentar, atuando como barreira natural contra intempéries marinhas. Devido à capacidade de armazenar material particulado, favorecem a ciclagem dos nutrientes e atuam, ainda, como absorvedor/filtro de substâncias químicas (JESUS et al., 2004; ONOFRE et al., 2007; NIZOLI, 2007), mesmo em condição de grande variação de salinidade devido à ação das marés. É considerado um dos principais ecossistemas costeiros tropicais dada a sua capacidade de transformação da matéria orgânica e resiliência para propiciar o equilíbrio da cadeia alimentar nas regiões costeiras (CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005).

Em estudos de qualidade ambiental de manguezais, os sedimentos em suspensão favorecem o transporte e a fixação de elementos químicos. A riqueza de substâncias é imensa, uma vez que os produtos do intemperismo das rochas e solos, resíduos urbanos e industriais e matéria orgânica em diferentes fases de decomposição podem ser retrabalhados a partir das condições ambientais disponíveis (FÖRSTNER, 1989; CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005; ONOFRE et al., 2007; ANTIZAR-LADISLAO et al., 2011). A industrialização e a expansão urbana potencializaram a contaminação ambiental de manguezais devido à contínua poluição proveniente de efluentes industriais e domésticos (MORAES; JORDÃO, 2002), uma dura realidade característica da Região Metropolitana do Recife – RMR.

As concentrações totais dos elementos químicos são importantes para a indicação de qualidade ambiental em ecossistemas aquáticos como manguezais, principalmente com relação aos tóxicos, encontrados nos sedimentos em suspensão e nos solos. Os níveis elevados podem ser resultantes de ações antropogênicas e ainda fornecem um registro histórico-temporal destes poluentes na região estudada (JESUS et al., 2004; DAVIES et al., 2006). Embora os seres vivos necessitem de alguns elementos químicos para suas funções vitais, quando em excesso, podem ser bastante tóxicos. Entretanto, alguns como o cádmio - Cd, chumbo - Pb e antimônio - Sb não apresentam função biológica e sua acumulação pode ser desastrosa para o ambiente (UNEP, 1999; MARINS et al., 2002; PEREIRA; EBECKEN, 2009).

O material particulado em suspensão é depositado nos manguezais, formando solos halomórficos, pouco desenvolvidos, lamacentos, provenientes de sedimentos recentes fluviais e marinhos sob a influência constante das marés. Desse modo, a diferenciação dos horizontes no perfil é dificultada, que é o ponto chave do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. De acordo com o acervo bibliográfico nacional, existem poucas informações técnicas de solos

de mangues, havendo a necessidade de estudos mais aprofundados (TAM; WONG, 1996; EMBRAPA, 2006; SARAVANAKUMAR et al., 2008), principalmente em áreas impactadas. A caracterização química de sedimentos em suspensão, quando combinada com a do solo, é de extrema relevância para o conhecimento da formação, da dinâmica e do movimento de elementos químicos nos ecossistemas (HOROWITZ, 2008).

Com esta finalidade, estudos de monitoração ambiental vêm sendo desenvolvidos em ecossistemas litorâneos pelo Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE, utilizando a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*) (MÉLO, 2014; MAGALHÃES, 2015). Nesses trabalhos, tem-se comprovado a influência antropogênica para as concentrações químicas encontradas nos biomonitores, principalmente para manguezais urbanos (MÉLO, 2014; SANTOS, 2016). No entanto, são necessários estudos com matrizes geológicas a fim de complementar a monitoração destes ambientes na busca dos principais estoques de substâncias químicas com potencial de poluição nos manguezais.

Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U e Zn pela combinação das técnicas de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS nos solos do manguezal urbano do Rio Beberibe, Pernambuco, Brasil. Os elementos químicos Al, Br, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Sr e Zn também foram quantificados por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe para o estudo da contribuição dos sedimentos em suspensão para a formação de solos de mangue.

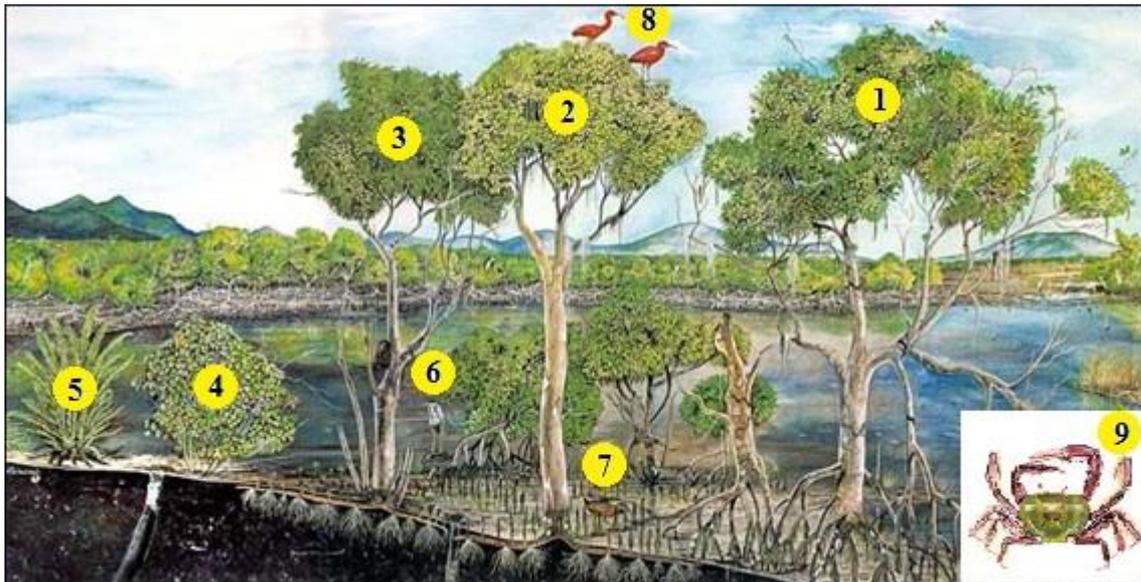
2. REVISÃO DE LITERATURA

Os manguezais estão entre os ecossistemas mais produtivos e biologicamente mais importantes do mundo. Do ponto de vista ecológico, os manguezais são essenciais para a prevenção de inundações e para a melhoria da qualidade do solo e da água, pois atuam como filtro de poluentes. Os sedimentos, um dos principais objetos de interesse dessa pesquisa científica, promovem a absorção e a imobilização dos produtos químicos. Os solos de manguezais disponibilizam continuamente matéria orgânica para o sistema e são habitats, temporários ou permanentes, de diversas espécies da fauna e flora. Contudo, a diversidade de espécies vegetais é menor devido às suas características, ou seja, apenas espécies bastante adaptadas conseguem explorar esse ambiente. Do ponto de vista socioeconômico, esses ecossistemas produzem matéria-prima para o artesanato local e são fonte de alimento e renda para os ribeirinhos, também de áreas urbanas, devido aos diversos recursos pesqueiros, além dos recursos etnofarmacológicos para a aplicação da flora e da fauna com propriedades medicinais (SCHAEFER-NOVELLI et al., 2000; JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002; DIAS, 2006; ALVES; ROSA, 2007; BIRCH et al., 2010; VASQUES et al., 2011).

2.1 Manguezal

Situa-se em regiões estuarinas, com solos inundados pelas marés, ricos em matéria orgânica e grande variação de salinidade. Poucas plantas estão aptas a sobreviver num local inundado pelas águas do mar e do rio com pouco oxigênio, mas isso não impede que verdadeiras florestas cresçam sob a ação da água salobra. Os manguezais são formados a partir do mangue vermelho, *Rhizophora mangle*, caracterizado pelas raízes escuras e a quantidade de raízes-escoras; do mangue branco, *Laguncularia racemosa*, característico pela presença de pneumatóforos; do mangue preto, *Avicenia* sp., cuja principal característica é a presença de sal na superfície das folhas. Em áreas de transição, distribuem-se o mangue-de-botão, *Conocarpus* sp. e outras espécies menos abundantes. Apresentam também uma variedade de nichos ecológicos que resultam em fauna diversa com representantes dos diversos filos. Esta biodiversidade pode ser observada na Figura 1 (PEREIRA FILHO; ALVES, 1999; ALVES; ROSA, 2007; CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005).

Figura 1 – Distribuição da biodiversidade no ecossistema manguezal.



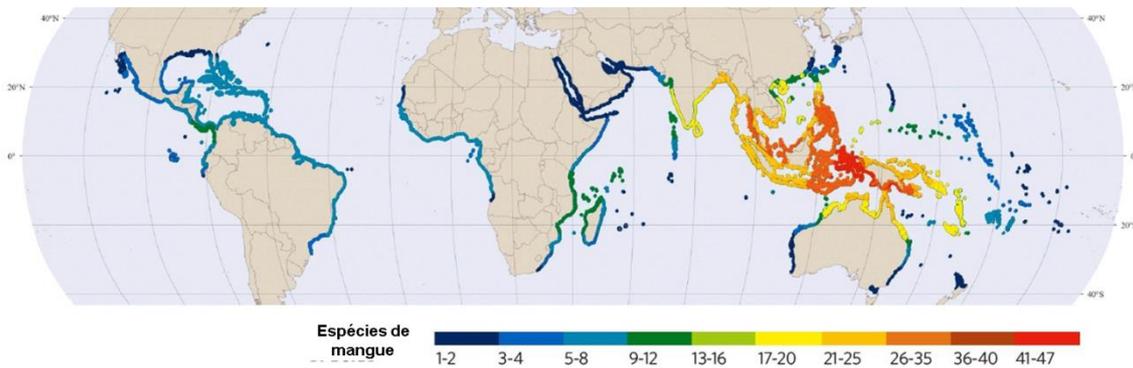
(1) *Rhizophora mangle* (Mangue-vermelho ou Bravo), (2) *Avicenia schauerinana* (Mangue-seríba ou Seríuba), (3) *Laguncularia racemosa* (Mangue-branco), (4) *Hibiscus tiliaceus* (Hibisco ou Algodãozinho-da-praia), (5) *Acrosticum aureum* (Samanbaia-do-mangue), (6) *Ardea cocoi* (Garça-cinza), (7) *Aramidés mangle* (Saracura-do-mangue), (8) *Eudocimus ruber* (Guará) e (9) *Ucides cordatus* (Carangueijo-uçá).

Fonte: Modificado de Cebimar (2008).

No mundo, nota-se uma distribuição circuntropical de manguezais com um maior desenvolvimento entre os Trópicos de Câncer e de Capricórnio (Figura 2). No Brasil, os manguezais ocorrem desde o Cabo Orange no Amapá, até a cidade de Laguna em Santa Catarina. A Figura 2 também mostra a diversidade de espécies vegetais nos manguezais, indicando que, para o Brasil, o quantitativo de espécies não ultrapassa oito. Quanto à fauna, destacam-se várias espécies de caranguejos, formando enormes populações nos fundos lodosos, caramujos e insetos. Essa vegetação do Bioma Mata Atlântica ocupa, aproximadamente, 75% das regiões costeiras tropicais (CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005; BARBOSA, 2010).

De acordo com Walsh (1974) e Hogart (1999), para que ocorra o desenvolvimento dos manguezais, é necessária a alta temperatura, com média mensal acima de 20°C e uma amplitude térmica anual inferior a 5°C. A presença de sedimentos aluviais finos com predominância de silte e argila, ricos em matéria orgânica, também favorece a instalação da vegetação típica de mangue em ambientes costeiros, com água salgada e grande amplitude das marés e protegidos contra impactos diretos das ondas.

Figura 2 – Distribuição dos manguezais no mundo e do número de espécies vegetais de mangue



Fonte: Adaptado de U. S. Department of commerce (2015).

A extensão dos manguezais brasileiros era muito maior, pois muitos portos, indústrias, loteamentos e rodovias costeiras foram construídos em áreas de manguezal. Como característicos de mata ciliar, com a ocupação, essa vegetação deixa de desempenhar suas funções como a de barreira natural, resultando em erosão, assoreamento e perda de biodiversidade. Vale ressaltar que as medidas de ocupação extinguem as espécies típicas de manguezais e/ou impactam consideravelmente o ambiente, principalmente pela mudança nas condições físico-químicas do ecossistema (ADAME et al., 2010; BARBOSA, 2010).

2.2 Manguezais urbanos

Com a ocupação dos estuários pelas grandes cidades e áreas portuárias, originaram-se os denominados manguezais urbanos. Dentre os fatores que favoreceram a inserção dos manguezais em áreas urbanas, são destacadas a ascensão e pressão do mercado imobiliário, a proximidade das áreas portuárias, a construção de marinas e a facilidade de descarte de rejeitos sanitários, agrícolas e industriais (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

Dos 6.786 km de extensão da costa litorânea brasileira, aproximadamente 25.000 km² de área, são correspondentes aos manguezais, representando 12,5 % do ecossistema estuarino mundial. Estes manguezais são encontrados em diversos níveis de conservação, dependendo de sua fragilidade e das ações antrópicas circunvizinhas. No processo de colonização do Brasil, as grandes cidades foram assentadas no litoral, em que 16 estados possuem suas capitais na faixa litorânea, inclusive Pernambuco (CINTRÓN; SCAEFFER-NOVELLI. 1981; SAENGER et al., 1983; RIZZINI, 1997).

Um exemplo claro de urbanização dos manguezais na Região Metropolitana do Recife aconteceu na década de 70, em que, surgiu a necessidade de construção de mais uma via de ligação entre as duas cidades, o chamado Complexo de Salgadinho, formando alguns manguezais urbanos pela construção de alguns aterros nos estuários dos Rios Beberibe e Capibaribe (CUNHA; GUIMARÃES, 2000). Conforme Clark (1996) e Souza (2006), ao longo de todo o litoral, ocorreu grande aceleração no crescimento da RMR, provocando a ocupação e uso descontrolado do solo, além do uso indiscriminado dos recursos ambientais, especificamente os estuários e manguezais. O uso indiscriminado das áreas de manguezais junto ao descarte de esgoto e lixo nas margens dos rios pode desencadear:

- a) ineficiência do sistema de drenagem, resultando nos alagamentos na época chuvosa;
- b) perda da biodiversidade do ecossistema;
- c) proliferação de vetores patogênicos;
- d) redução do leito ou espelho d'água;
- e) diminuição da produção dos moluscos, crustáceos e pescados, quando os impactos ocorrem na época de reprodução,
- f) avanço na utilização de técnicas predatórias de pesca e captura (indireto).

Na Tabela 1, observa-se que o intenso desenvolvimento residencial, comercial e industrial desencadearam diversas ações poluidoras no ecossistema estuarino como a eutrofização, a alteração no nível das águas e no ciclo hidrológico, as mudanças nas cadeias alimentares existentes, efeitos nocivos tóxicos aos sistemas aquáticos e aumento nos custos dos sistemas de tratamento de águas de abastecimento.

Tabela 1 – Consequências das atividades antrópicas no ecossistema estuarino.

ATIVIDADES ANTRÓPICAS	CONSEQUÊNCIAS
Irrigação	Eutrofização de lagos, rios, reservatórios, estuários e recursos hídricos costeiros
Lançamento de efluentes industriais	Alteração no nível das águas e no ciclo hidrológico
Lançamento de esgotos sanitários	Alteração nas cadeias alimentares existentes
Produção e disposição de resíduos agrícolas	Efeitos nocivos tóxicos aos sistemas aquáticos
Produção e disposição de resíduos sólidos	Aumento nos custos dos sistemas de tratamento de águas de abastecimento

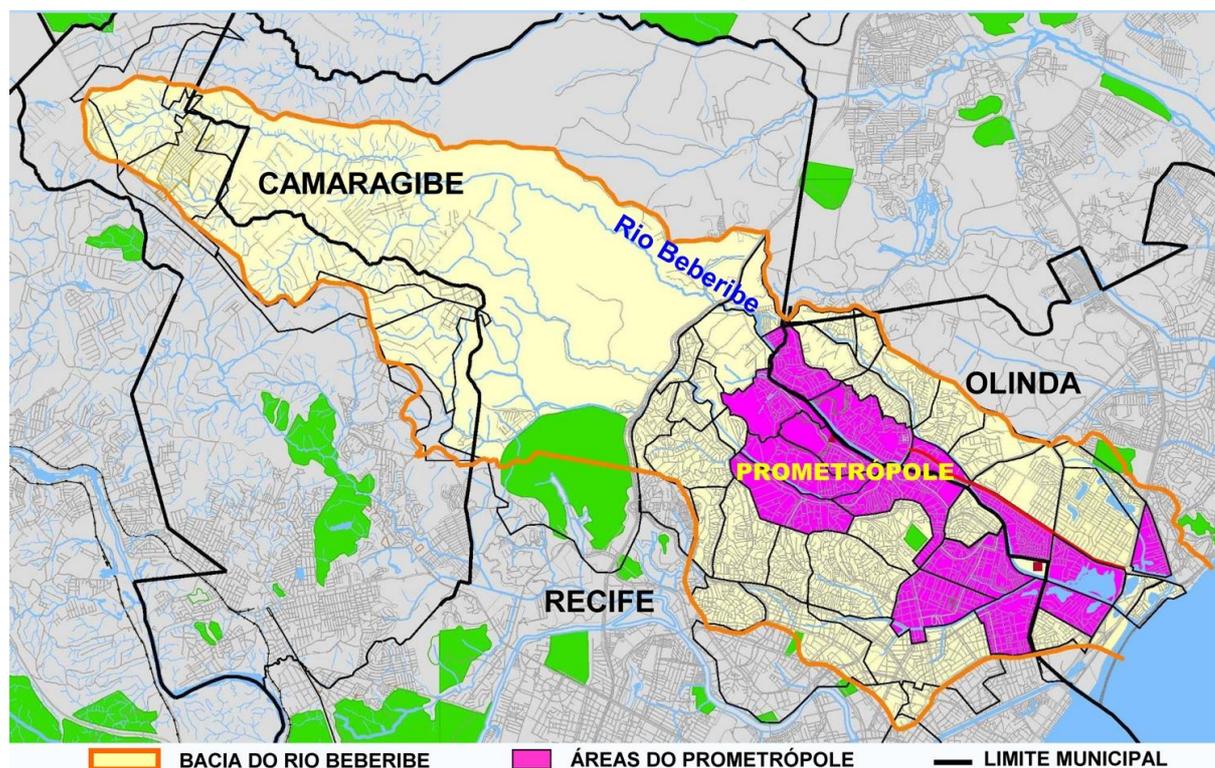
Fonte: RASP (1999).

Para a avaliação mais completa da qualidade ambiental de um estuário, é necessário o entendimento dos processos de ocupação e impactos na Bacia Hidrográfica em questão. Dentre as bacias hidrográficas da Região Metropolitana do Recife, a Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe é uma das mais antropizadas. Estudos ambientais na região revelam a contaminação de moluscos terrestres (MÉLO, 2014) e poluição por esgoto doméstico e industrial (PERNAMBUCO, 2008).

2.3 Bacia Hidrográfica do Beberibe

A Bacia Hidrográfica do Beberibe (Figura 3) localiza-se no centro da Região Metropolitana do Recife (RMR). Sua distribuição político-administrativa ocorre em Recife (64,51%), em Olinda (21,29%) e em Camaragibe (14,19%). Caracteriza-se por ser predominante urbana, com áreas de risco (queda de barreiras), alta densidade demográfica (7.236 habitantes/km²), maior concentração de população de baixa renda da RMR, menores índices de atendimento em infraestrutura, baixa acessibilidade viária e integração urbana restrita.

Figura 3 – Bacia hidrográfica do Rio Beberibe.



Fonte: Pernambuco (2008).

Nesta bacia hidrográfica, encontra-se um conjunto de manguezais urbanos, situados no Parque Memorial Arcoverde, localizado no Complexo de Salgadinho, município de Olinda, nos limites do curso final das bacias hidrográficas dos rios Beberibe e Capibaribe. O Rio Beberibe percorre cerca de 31 km até o Oceano Atlântico, com uma das nascentes localizadas no antigo Engenho Pau Ferro, cidade de Recife. Alguns afluentes são o Rio Pacas (7,42 km²), o Rio Araçá (7,34 km²) e o Rio Morno (10,15 km²), que também recebe as águas do Rio dos Macacos (8,73 km²), do canal Vasco da Gama (13,35 km²) ou canal do Arruda, do riacho Lava Tripa ou córrego do Abacaxi (3,46 km²) e do canal da Malária (4,3 km²) (SOUZA, 2006; CAMPOS, 2010; NASCIMENTO et al., 2010).

De acordo com Campos (2010), na Bacia Hidrográfica do Beberibe, são identificadas duas áreas bastante diferenciadas como aquela correspondente ao alto curso do rio, com cerca de 23 km², que se encontra relativamente conservada desde a nascente até a BR-101. Enquanto a segunda área, referente ao médio e baixo curso do rio com cerca de 56 km², compreende a região desde da BR-101 até a foz. Desde 1930, essa área vem sendo intensamente ocupada de forma desordenada nos morros e nas áreas ribeirinhas.

Devido às consequências desta ocupação, em 1992, foi aprovado o projeto Prometrópole (Figura 3), que tem como objetivo melhorar a qualidade de vida dos habitantes

da área da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe. Dentre estas melhorias, destacam-se ações de infraestrutura, serviços públicos, desenvolvimento sustentável, qualidade do habitat e gestão ambiental. O projeto, parcialmente implementado até o momento, inclui também processo de urbanização local que atende as unidades de esgoto (UEs) e ações de despoluição do Rio Beberibe (SOUZA; CAMPOS, 2010). Contudo, é importante ressaltar que não há melhoria de qualidade de vida com solos de manguezais poluídos por substâncias químicas.

2.4 Solos de manguezais

Nos levantamentos de tipos de solos brasileiros, aqueles de manguezais eram tidos como “solos indiscriminados de mangues”. Isso acontece por serem de difícil acesso e com poucas descrições da morfologia, análises físicas, químicas e mineralógicas. De maneira geral, são classificados em:

- a) textura arenosa como os Neossolos Quartzarênicos Hidromórficos salino-sódicos ou salino-solódicos;
- b) textura média como Gleissolos Sálícos sódicos ou solódicos tiomórficos (LEPSCH et al., 1983; LANI, 1998; GOMES, 2002).

De acordo com a Embrapa (1995), ocorrem duas unidades de mapeamento nas bacias sedimentares:

- solos com taxonomias distintas e de difícil identificação cartográfica,
- solos com morfologia e taxonomia semelhantes.

Normalmente, os solos de mangue possuem grande quantidade de argila e silte com elevada porcentagem de matéria orgânica e sais solúveis trazidos pelas marés. Apresentam cores acinzentadas a pretas devido à decomposição da serapilheira e da saturação da água com H_2S . Essas características também são observadas em camadas mais profundas (CINTRÓN; SCHAEFER-NOVELLI, 1983). Os solos de mangue são potencialmente solos ácidos sulfatados que, em condições redutoras e devido ao acúmulo de materiais sulfídricos, são capazes de formar piritita (FeS_2). Por outro lado, o pH desses solos em condições aeróbicas, com a oxidação do sulfeto e formação do ácido sulfúrico geram níveis próximos à neutralidade (FITZPATRICK et al., 1999; EMBRAPA, 2006).

Segundo Breemen e Buurman (1998), os ciclos biogeoquímicos do enxofre e do ferro estão fortemente ligados a piritização pela ação de bactéria redutora do sulfato a sulfeto, a

oxidação do sulfeto a dissulfeto e da reação de ambos com os minerais de Fe. Pode-se observar a oxidação da pirita, gerando ácido sulfúrico da seguinte forma:



Desse modo, a utilização desses tipos de solos para outros fins que levem a mudanças nas condições de aeração podem inviabilizar o crescimento de plantas devido à presença do ácido sulfúrico na solução do solo. Também vale ressaltar que a disponibilidade de elementos químicos pode ser totalmente alterada com esse tipo de atividade. Mesmo assim, tornam-se necessários mecanismos de prevenção de controle de poluição dos solos.

Do ponto de vista de monitoração da qualidade ambiental, o Estado de Pernambuco por meio da Agência Estadual de Meio Ambiente - CPRH providenciou a Instrução Normativa CPRH N° 007/2014, que estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas, e registradas no chemical abstracts service (CAS), divisão da Sociedade Química Norte-Americana (Tabela 2). Esses valores podem ser utilizados para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por elementos químicos como Al, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, de acordo com as metodologias USEPA 3050 ou USEPA 3051. Vale ressaltar que, embora bastante frequente na RMR, não está clara a inclusão de solos de manguezais para o estabelecimento dos valores de referência nessa Instrução Normativa.

Tabela 2 - Valores de referência da qualidade do solo (VRQ) e registradas no Chemical Abstracts Service (CAS) do Estado de Pernambuco.

Substâncias	CAS n°	VRQ do Solo (mg kg⁻¹ de peso seco)
Alumínio	7429-90-5	-
Antimônio	7440-36-0	0,2
Arsênio	7440-38-2	0,6
Bário	7440-39-3	84
Boro	7440-42-8	-
Cádmio	7440-48-4	0,5
Chumbo	7440-43-9	13
Cobalto	7439-92-1	4
Cobre	7440-50-8	5
Cromo	7440-47-3	35
Ferro	7439-89-6	-
Manganês	7439-96-5	-
Mercurio	7439-97-6	0,1
Molibdênio	7439-98-7	0,5
Níquel	7440-02-0	9
Nitrato (como N)	797-55-08	-
Prata	7440-22-4	0,5
Selênio	7782-49-2	0,4
Vanádio	7440-62-2	24
Zinco	7440-66-6	35

Fonte: Agência Estadual de Meio Ambiente (2014).

Naturalmente, ao considerar a capacidade dos manguezais em aumentar a taxa de sedimentação (ADAME et al., 2010), a composição química dos solos de manguezais é reflexo dos sedimentos em suspensão provenientes do escoamento superficial do rio, assim como da ação das marés, trazendo sedimentos em suspensão de origem marinha.

2.5 Sedimentos em suspensão

Os sedimentos em suspensão e o solo formado, por ser destino final da maior parte dos elementos químicos de interesse ambiental, devem ser priorizados em estudos ambientais, principalmente em ecossistemas de manguezais de grandes rios, cujas contribuições da parte

continental dos rios e a influência marinha são fatores que aumentam, ainda mais, a complexidade de estudos envolvendo sedimentos (ALLEN et al., 1993; SILVÉRIO, 1999).

Os sedimentos em suspensão atuam como importantes fixadores de poluentes, compostos orgânicos tóxicos e elementos traços, que são encontrados depositados em solos nas regiões estuarinas. A sedimentação é favorecida em manguezais já que a vegetação atua como barreira natural contra as ações das marés, demonstrando grande capacidade de armazenamento de material particulado devido à presença das raízes (ADAME et al., 2010).

As condições para a adsorção dos elementos químicos ao sedimento tornam-se favoráveis (ALLEN et al., 1993; AGUIAR NETO et al., 2007; ONOFRE et al., 2007). Os elementos químicos também podem ser encontrados ligados aos sólidos orgânicos, inorgânicos e aos micro-organismos. Todo material em suspensão contendo esses elementos químicos são retidos pelas raízes aéreas e pneumatóforos das espécies arbóreas dos manguezais. Os processos envolvidos são adsorção, co-precipitação e co-reação com os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ácidos húmicos, estruturas argilosas e sulfetos. Os hidróxidos de Fe e Mn são os principais substratos encontrados no material particulado em suspensão que liberam elementos químicos na fase líquida ao serem reduzidos e solubilizados (MACHADO et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2002).

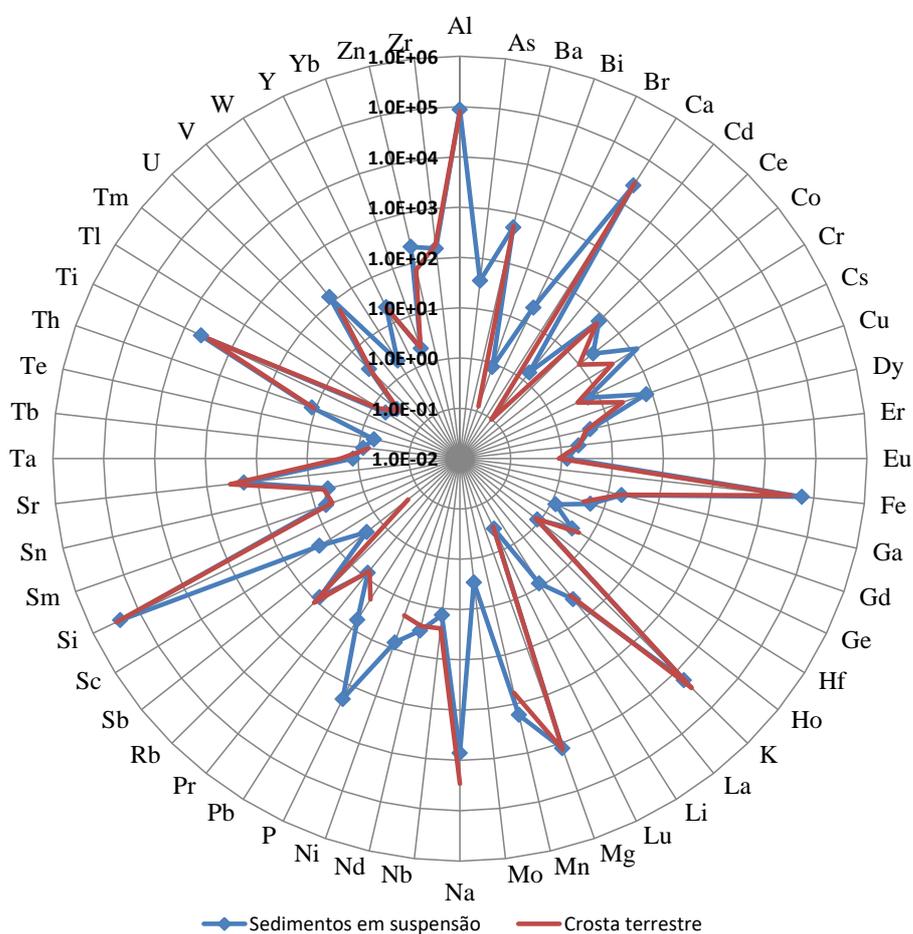
Por não serem biodegradáveis, os elementos químicos podem se tornar prontamente disponíveis, potencializando sua toxicidade para os organismos vivos (MACHADO et al., 2002; HOROWTZ, 2008). Dependendo do elemento químico, principalmente no caso de nutrientes, a acumulação é despercebida pelo organismo, podendo atingir altíssimas concentrações nos indivíduos em áreas impactadas como ocorreu para espécimes dos moluscos terrestres *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea*, ambos provenientes do manguezal do Parque Memorial Arcoverde, situado às margens do Rio Beberibe (MÉLO, 2014).

Conforme estudo de Aguiar Neto et al. (2007), devido à intensidade de seu uso, ampla distribuição e toxicidade, chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são elementos químicos de maior risco ambiental. Contudo, diversas são as atividades que contribuem para a presença de elementos químicos tóxicos nos sedimentos em suspensão, tais como intemperismo de rochas com altas concentrações de elementos químicos, mudanças das características físico-químicas das águas pela solubilização de substâncias adsorvidas, resíduos e decomposição de substâncias orgânicas e deposição dos efluentes industriais e domésticos.

A caracterização química inorgânica dos sedimentos em suspensão torna-se, assim, de extrema relevância para o conhecimento da dinâmica e movimento dos elementos químicos

nos ecossistemas aquáticos (HOROWITZ, 2008). De acordo com Viers et al. (2009), os esforços de alguns autores merecem destaque para a compilação e manutenção de banco de dados sobre a concentração de elementos químicos no material em suspensão de grandes rios do mundo (Figura 4). Para fins de comparação, também foram compilados dados da composição média da Crosta Terrestre. Destacam-se Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn como elementos químicos cujas concentrações no particulado em suspensão foram superiores às da Crosta Terrestre (Figura 4).

Figura 4 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos químicos em sedimentos em suspensão.



Fonte: Modificado de Viers et al. (2009)

Com esta finalidade, estudos vêm sendo desenvolvidos como, por exemplo, França et al. (2010) que quantificaram alguns elementos químicos em sedimentos em suspensão para avaliar a qualidade ambiental do Rio Piracicaba. Ao compará-las com os valores médios mundiais, as altas concentrações de Ba, Br, Co, Cr, Fe, Mo e Zn foram

provavelmente resultantes da contaminação química proveniente dos efluentes industriais, agrícolas e domésticos, principais atividades desenvolvidas na região estudada. Já o estudo realizado por Silva et al. (2015) na Bacia Hidrográfica de Ipojuca demonstrou a necessidade de conhecimento tanto dos sedimentos em suspensão quanto dos de fundo de rio para a determinação dos fluxos de elementos químicos associados.

Outro fator importante para a análise química de sedimentos em suspensão é a metodologia de coleta, pois a quantidade de sedimentos amostrados, a época de coleta e a ocorrência de eventos extremos (alta precipitação) podem contribuir significativamente para as frações de massa dos elementos químicos. França et al. (2010), por exemplo, encontraram composição química bastante variável para coleta de sedimentos em suspensão em diferentes pontos nas áreas urbanas e rurais do Rio Piracicaba. A monitoração realizada por Silva et al. (2015) também resultou em variabilidade temporal nas concentrações dos elementos químicos nos sedimentos em suspensão do Rio Ipojuca.

2.6 Técnicas analíticas

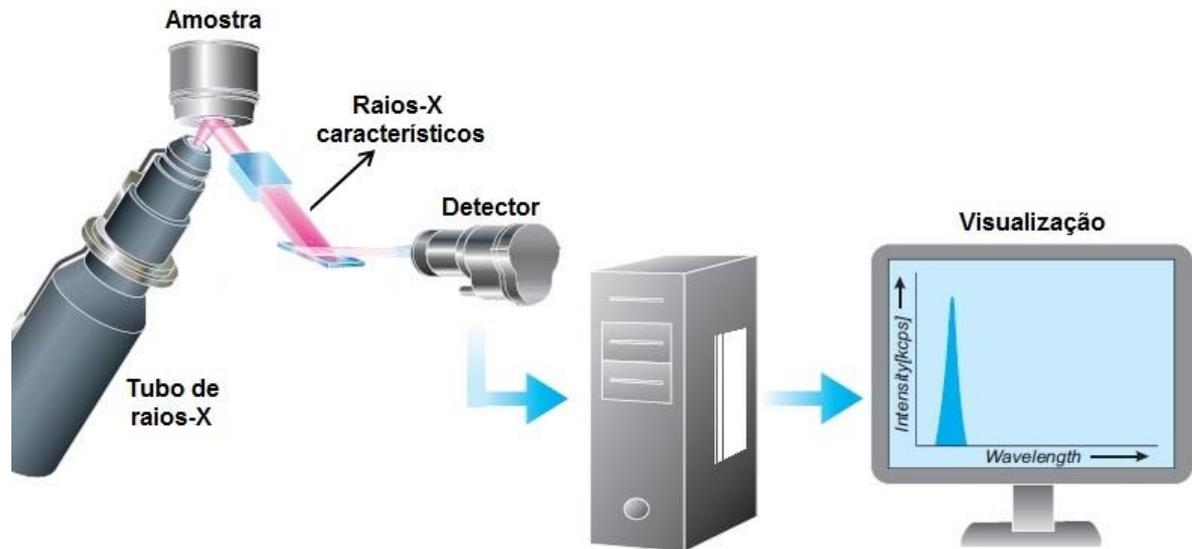
O sucesso da pesquisa envolvendo a monitoração da qualidade ambiental de solos e sedimentos em suspensão dependem das técnicas analíticas a serem utilizadas para a garantia da qualidade do procedimento analítico e a gama de elementos químicos a serem analisados. Grande número de pesquisas têm empregado diferentes métodos analíticos como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (BERG et al., 1995; TERRA et al., 2014; FREITAS et al., 2015). Uma das grandes dificuldades é a obtenção de massa de amostra adequada para as análises químicas. Esse fator é preponderante para sedimentos em suspensão, pois a quantidade de amostra depende de fatores externos como quantidade de água amostrada e eficiência na sedimentação. A utilização de técnicas não destrutivas é altamente favorável para a rápida caracterização das amostras como é o caso de EDXRF.

2.6.1 EDXRF – Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia

EDXRF é um método analítico capaz de identificar e determinar elementos químicos, em que as amostras podem estar na forma sólida ou líquida (com ou sem tratamento químico), ou até mesmo depositada em papel de filtro (tratamento químico). Para as amostras sólidas, além de conservar as amostras, esta técnica é atrativa por sua rapidez e multielementariedade, com tempo de medição que varia de alguns segundos a 30 minutos, dependendo do número de elementos químicos a ser determinado e a precisão requerida. Esta metodologia tem ampla aplicabilidade em áreas como indústria de metais, petróleo, polímeros, alimentos, além de pesquisas de análise ambiental e indústria farmacêutica (ANJOS et al., 2002; SKOOG et al., 2006; MARGUÍ et al., 2005; PATACA et al., 2005; BROWER, 2010).

Os sistemas de espectrometria podem ser divididos em Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) e Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF). Os elementos químicos que podem ser identificados e quantificados, dependendo das condições analíticas, variam com o tipo de espectrômetro empregado como o intervalo de Be a U para o WDXRF ou o de Na a U para EDXRF (LECHNER et al., 1996; BROWER, 2010). O nível metrológico também é variável para ambas as técnicas de Fluorescência de Raios-X.

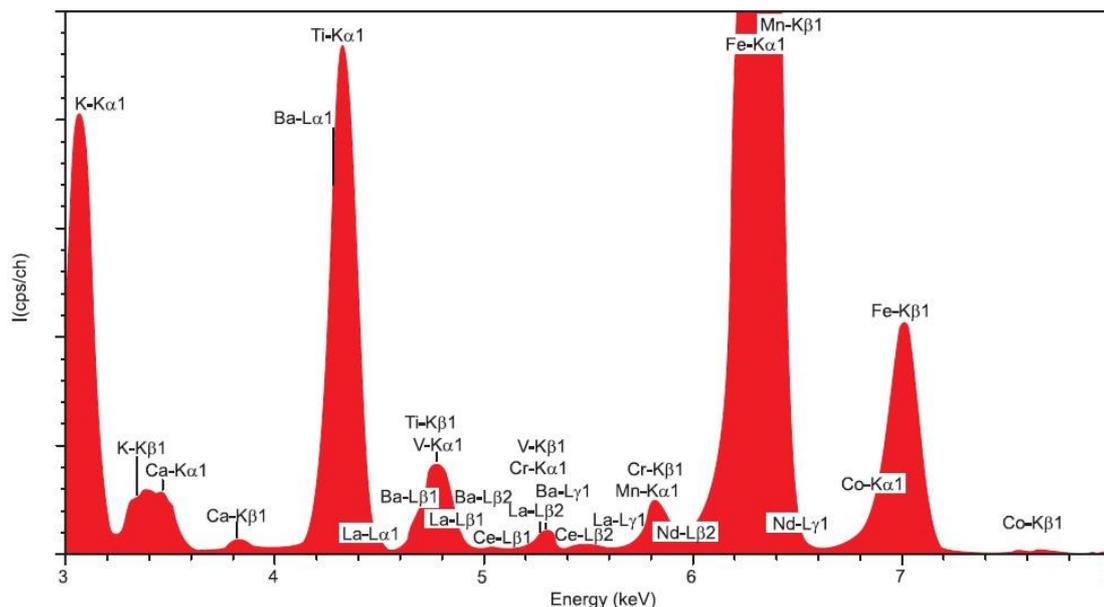
As técnicas de raios-X baseiam-se nas medidas da emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Para EDXRF, um tubo de ródio (Rh) pode produzir raios-X que irradiam a amostra. Os átomos dos elementos químicos presentes na amostra são excitados e emitem raios-X característicos com energias discretas que são detectados e relacionados com a concentração do elemento químico na amostra a partir de curvas analíticas (SOUSA et al., 2013). Neste caso, o detector semiconductor de alta resolução empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li). Assim, são produzidos pulsos eletrônicos proporcionais às energias e às intensidades dos raios-X (JANSSENS et. al, 1993; SKOOG et al., 2006; CLAPER, 2006; SHARMA, 2012). A Figura 5 ilustra um sistema de EDXRF para a quantificação química de diversos tipos de amostras.

Figura 5 – Funcionamento de equipamento de EDXRF.

Fonte: Adaptado de Brower (2010).

Na análise qualitativa, as energias dos fotopicos determinam os elementos químicos presentes na amostra. A análise quantitativa é realizada ao medir-se a intensidade destas energias emitidas, possibilitando assim, determinar a quantidade de cada elemento químico presente na amostra a partir de curvas analíticas (SOUSA et al., 2013). A Figura 6 mostra um espectro típico de amostra de solo por EDXRF, com os picos claramente visíveis. A posição e energia dos fotopicos determinam os elementos químicos presentes na amostra, enquanto que o somatório da intensidade proporcional às alturas dos picos determinam as suas concentrações (CLAPER, 2006; BROWER, 2010; SHARMA, 2012).

Figura 6 – Espectro típico de amostra de solo medido com um espectrômetro de EDXRF.



Fonte: Brower (2010).

A precisão da análise por EDXRF é adequada, porém requer padronização otimizada dos parâmetros para cada rotina experimental, principalmente para matrizes complexas. Quanto mais completas as rotinas de análise, incluindo a disponibilidade de materiais de referência certificados, mais exatos serão os resultados (REDUS et al., 2009; BROWER, 2010; SOUSA et al., 2013), devido ao reconhecimento de possíveis interferências espectrais.

2.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS

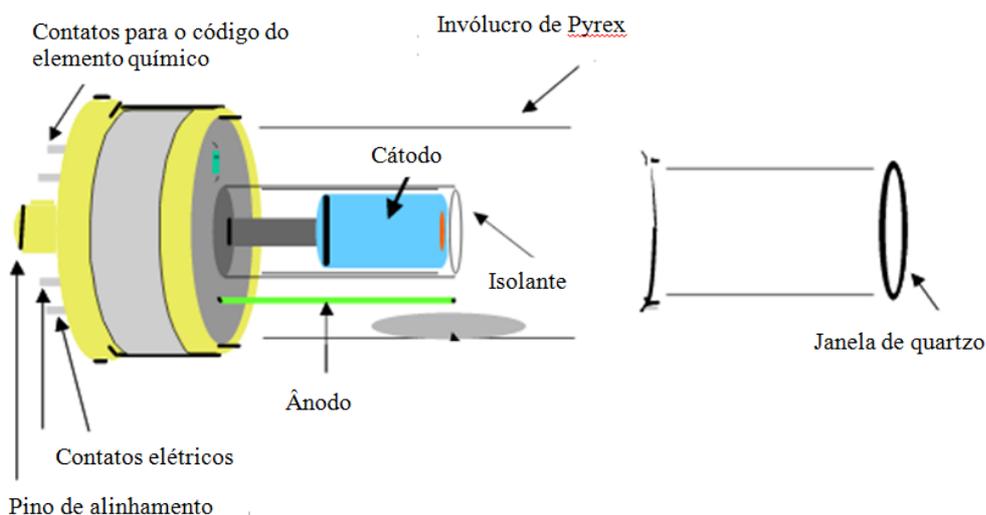
Esta técnica é baseada na medição da absorção da radiação por átomos livres. A quantidade total da absorção depende do número de átomos livres presentes e o grau em que os átomos livres absorvem a radiação. O entendimento da aplicação da Espectrometria de Absorção Atômica para a Química Analítica está baseado nos fatores que afetam (1) a habilidade dos átomos em absorver e (2) a geração e perda dos átomos livres provenientes de uma população de átomos (CANTLE, 1982). Para isso, faz-se necessário o emprego de atomizadores.

Os dois tipos de atomizadores mais utilizados são a chama (FAAS) e o forno de grafite (GFAAS). FAAS é a técnica mais indicada para a análise em níveis de mg.kg^{-1} , enquanto que GFAAS é utilizada para determinação em escala de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (KRUG et al., 2004). Na determinação de elementos químicos (metais, semi-metais e alguns

não metais) por FAAS em diversos tipos de amostra, como materiais biológicos (tecidos e fluídos), matrizes ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), alimentos, materiais geológicos e tecnológicos, por exemplo, utiliza-se de tratamento químico apropriado para a obtenção da solução das amostras. Empregam-se fontes de radiação específica para cada elemento químico (fonte de linha), mono ou multielementares, disponibilizando diversas linhas de comprimento de onda para cada elemento químico (WELZ; SPERLING, 1999; BORGES et al., 2005; RSC, 2016). Vale ressaltar que cada comprimento de onda é capaz de detectar o elemento químico de acordo com a faixa de concentração.

As lâmpadas de cátodo oco (HCL - *hollow-cathode lamp*), as fontes de espectros contínuos e as lâmpadas de descarga sem eletrodos – EDL são as principais fontes de radiação para a excitação de elementos capazes de emitir radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (WELZ; SPERLING, 1999). São construídas em um tubo de vidro preenchido com gás inerte, com eletrodos posicionados em uma das extremidades (Figura 7). O cátodo é revestido com o próprio elemento químico de interesse, enquanto o ânodo é constituído por um bastão de zircônio ou tungstênio. A outra extremidade é selada com uma janela transparente ao comprimento de onda de interesse, sendo geralmente confeccionada em quartzo (WELZ; SPERLING, 1999).

Figura 7 – Esquema de uma lâmpada de cátodo oco

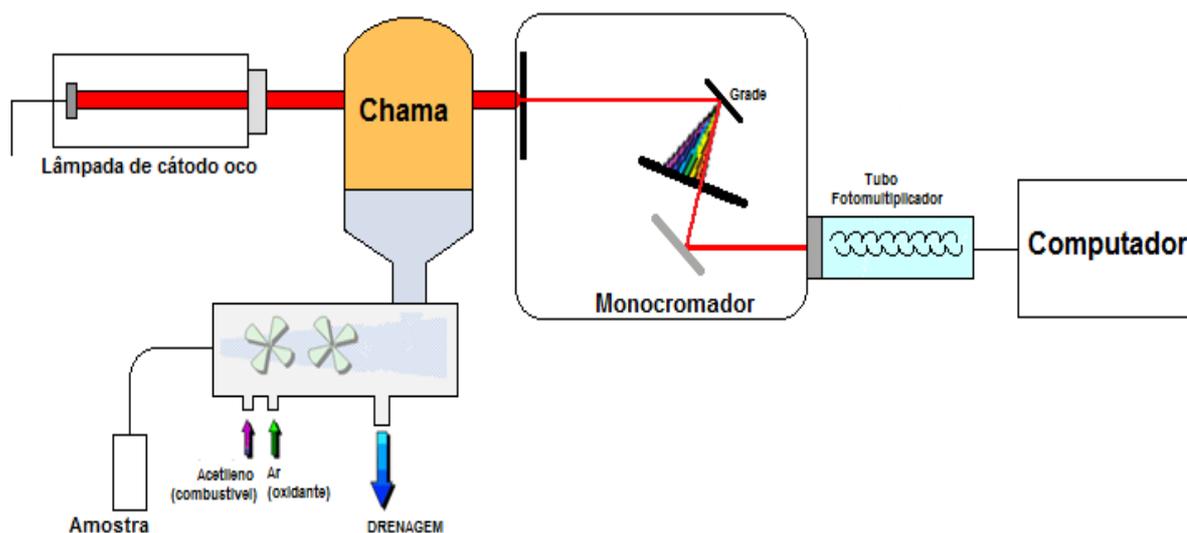


Fonte: Magalhães (2015).

A fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador são os componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica. A luz dispersada pelo conjunto de monocromador seleciona o comprimento de onda a ser utilizado,

em seguida, a intensidade de luz é medida pelo detector, transformando e amplificando o sinal elétrico, após o processamento do sinal é feita a leitura pelo registrador (KRUG et al., 2004). Um tubo capilar flexível liga a solução ao nebulizador. Na ponta do capilar, a solução é "nebulizada", na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás), isto é, dividido em pequenas gotas. As gotas maiores caem e são drenadas, enquanto que as menores vaporizam na chama. Cerca de 1% da amostra é nebulizada (SKOOG et al., 2006; KRUG et al., 2004; RSC, 2016). O esquema simplificado do funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Funcionamento do espectrômetro de absorção atômica.



Fonte: Mélo (2014).

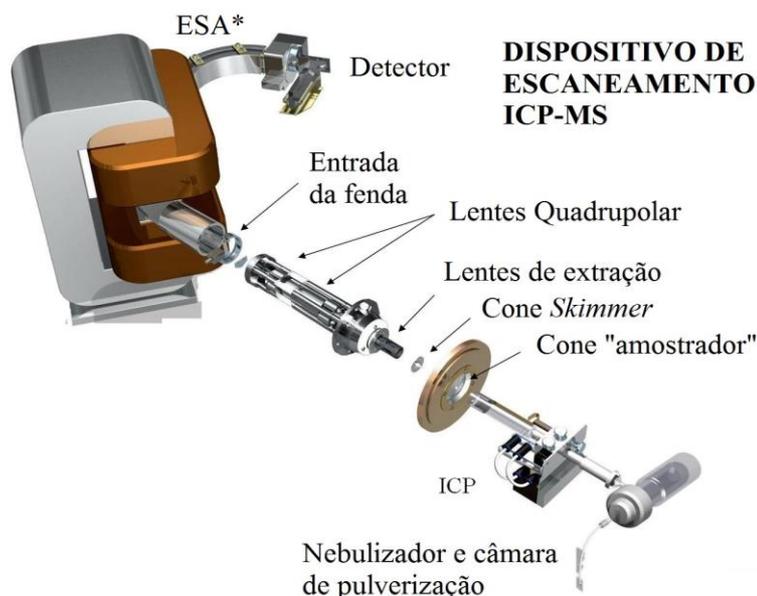
2.6.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica robusta para análise multielementar. No modo qualitativo, é possível detectar praticamente todos os elementos da tabela periódica, enquanto que, no modo quantitativo, a precisão e a exatidão obtidas são mais que comparáveis com as técnicas monoelementares. Esta técnica teve início comercialmente no início dos anos de 1980, ganhando aceitação e prestígio em diversos laboratórios, destacando-se inicialmente nas análises geoquímicas pela detecção dos Elementos Terras Raras - ETR (HOUK et al., 1980; WOLF, 2005; ROSINI et al., 2006).

Trata-se de uma técnica espectrométrica versátil, bastante utilizada nas amostras ambientais e de grande aplicação nas áreas geológicas, biológicas, clínicas e de alimentos, por possuir baixos limites de detecção, alta seletividade, precisão e exatidão, e necessitar de pequena quantidade de amostra (DATE; GRAY, 1989; SKOOG et al., 2006; PERKINELMER SCIEX, 2009). Assim como FAAS, necessita de obtenção de solução de amostra a partir da aplicação de tratamento químico específico para o grupo de elementos químicos a serem analisados.

O ICP-MS da Figura 9 é formado basicamente por cinco partes: um sistema de introdução de amostras, o plasma acoplado indutivamente - ICP (fonte de íons), interface (focalização), sistema analisador e sistema de detecção de íons.

Figura 9 – Componentes do ICP-MS. ESA = Analisador Eletrostático



Fonte: Iowa State University (2015).

A ionização em fonte de plasma ocorre em pressão atmosférica e energia do plasma de argônio de 15,7 eV (suficiente para dissolver e ionizar os elementos químicos da solução). Com exceção de alguns semi-metais e halogênios, os elementos químicos atingem grau de ionização superior a 90%. Predominantemente, são produzidos cátions monovalentes pelo plasma. Entretanto, há também a produção de cátions bivalentes e íons moleculares em menor proporção. Estes íons gerados são transferidos para uma região de alto vácuo por meio de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos (< 1 mm) e introduzidos no analisador de massas. Nesta etapa, os íons são selecionados de acordo com sua razão massa-carga e detectados. As amostras são introduzidas no plasma de acordo com seu estado físico,

isto é, por meio de um nebulizador como na emissão atômica quando as amostras estão em forma de soluções, diretamente (no caso dos gases) ou, em amostras sólidas, dissolvidas ou introduzidas diretamente pelo método de ablação por laser (ROSINI et al., 2006; SKOOG, 2006).

Uma das limitações do ICP-MS é a ocorrência de interferências matriciais, que exige criteriosa seleção de condições de calibração. Contudo, sua capacidade multielementar, associada à sua alta sensibilidade, promove o elevado desempenho para análises de rotina. Em condições usuais de operação e de rotina, as técnicas apresentam as ordens de detecção a seguir: FAAS < GFAAS < ICP-MS. Observam-se na Tabela 3 os limites de detecção para ICP-MS, comparados a outros métodos espectrométricos. A maioria dos elementos pode ser detectada em níveis abaixo de partes por bilhão. Os instrumentos quadrupolares permitem, a detecção em nível de ppb em toda a sua faixa de massas, como também partes por trilhão pelo fato dos níveis de fundo nesses instrumentos serem extremamente baixos (SKOOG et al., 2006).

Tabela 3 – Limites de detecção para alguns elementos químicos determinados por métodos espectrométricos.

Elemento	AA com Chama (mg L ⁻¹)	AA Eletrotérmica (mg L ⁻¹)	ICP-MS (mg L ⁻¹)
Ag	3	0,02	0,003
Al	30	0,2	0,06
Ba	20	0,5	0,002
Ca	1	0,5	2
Cd	1	0,02	0,003
Cr	4	0,06	0,02
Cu	2	0,1	0,003
Fe	6	0,5	0,45
K	2	0,1	1
Mg	0,2	0,004	0,15
Mn	2	0,02	0,6
Mo	5	1	0,003
Na	0,2	0,04	0,05
Ni	3	1	0,005
Pb	5	0,2	0,007
Sn	15	10	0,02
V	25	2	0,005
Zn	1	0,01	0,008

AA = Absorção atômica

Fonte: Skoog (2006).

A escolha da técnica empregada depende da disponibilidade de amostra e de tratamento químico já validado, por isso, aplicaram-se EDXRF, FAAS e ICP-MS para a quantificação de elementos químicos nos solos do Manguezal Parque Memorial Arcoverde. Para os sedimentos em suspensão, optou-se pela rápida determinação de alguns elementos químicos por EDXRF.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A caracterização química detalhada dos solos do manguezal urbano do Rio Beberibe, Pernambuco, Brasil, foi realizada empregando-se EDXRF, FAAS e ICP-MS, enquanto EDXRF foi empregada para a quantificação dos elementos químicos em amostras de sedimentos em suspensão.

3.1 Área de estudo

O Rio Beberibe tem sua nascente no município de Camaragibe, na confluência dos rios Araújo e Pacas. Seu curso alcança 23,7 km, sendo que parte drena grande área urbana. A Bacia Hidrográfica do Beberibe tem 81 km² de área, com 64,51% em Recife, 21,29% em Olinda e 14,19% em Camaragibe. A pluviosidade anual atinge 1,900 mm (SIRH, 2012). O macroclima da região é tipicamente de monções, do tipo As, segundo o sistema de classificação de Köppen, caracterizando-se por um período chuvoso nos meses de março a agosto e de estiagem de setembro a fevereiro e temperatura média anual de 25 °C (PAEM, 1998; RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

Para a realização do presente trabalho, foram quantificados elementos químicos nos solos (Ponto A: 08°01'32"S; 34°51'44"W) do manguezal localizado no Parque Memorial Arcoverde, localizado no Complexo Salgadinho, entre os municípios de Recife e Olinda (Figura 10), e sedimentos em suspensão no Rio Beberibe (Ponto B: 08°01'32"S e 34°51'42"W). Esse local facilitou a amostragem no decorrer de um evento de chuva, além disso, está próxima à desembocadura do Rio Beberibe, o que aumentou a probabilidade de localização de possíveis fontes de contaminação por ações antropogênicas.

Figura 10 – Localização do Parque Memorial Arcoverde (PMA), Recife, Estado de Pernambuco. A. Local de coleta de solos. B. Ponto de amostragem de sedimentos em suspensão.



Fonte: O autor.

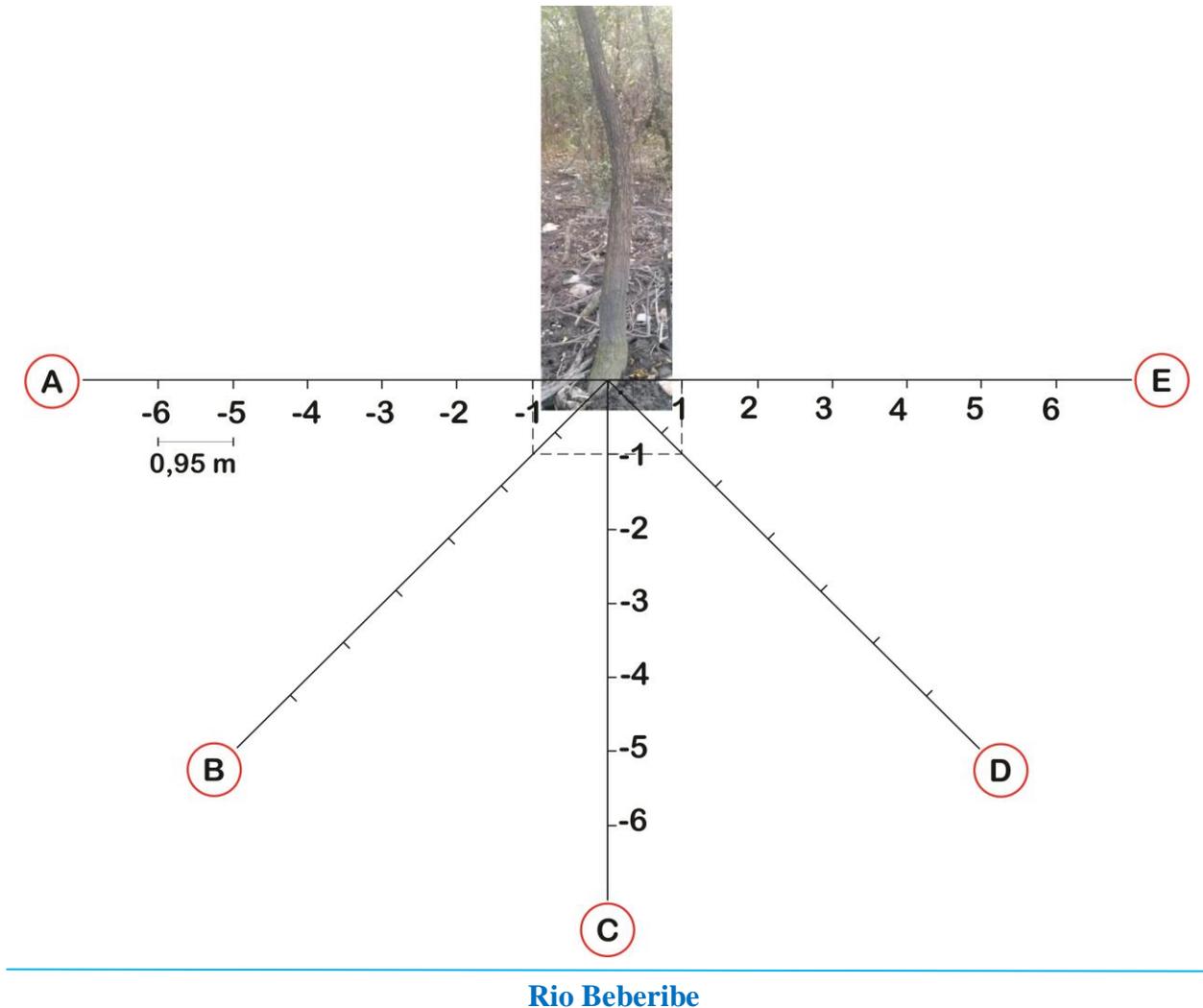
3.2 Amostragem e preparação das amostras

O procedimento de amostragem e preparação foi detalhado abaixo para os solos e os sedimentos em suspensão coletados no manguezal do Parque Memorial Arcoverde. Para aprofundar os estudos neste manguezal, as coletas foram realizadas na região estudada por Mélo (2014), em que foi avaliada a acumulação de elementos químicos em biomonitores.

3.2.1 Amostragem e preparação das amostras de solos

Às margens do Rio Beberibe, foram coletadas 30 amostras de aproximadamente 100 g de solo nas profundidades de 0-20 cm, equidistantes de um ponto central, representadas na Figura 11, conforme metodologia de França et al. (2009). As letras representam os raios em ângulo de 45° e os números representam as amostras coletadas em aproximadamente 1 m de distância cada. A amostragem foi realizada na estação seca (Novembro de 2014) para facilitar o acesso ao manguezal. A precipitação acumulada para o mês (de 25 mm a 50 mm) está na Figura 12.

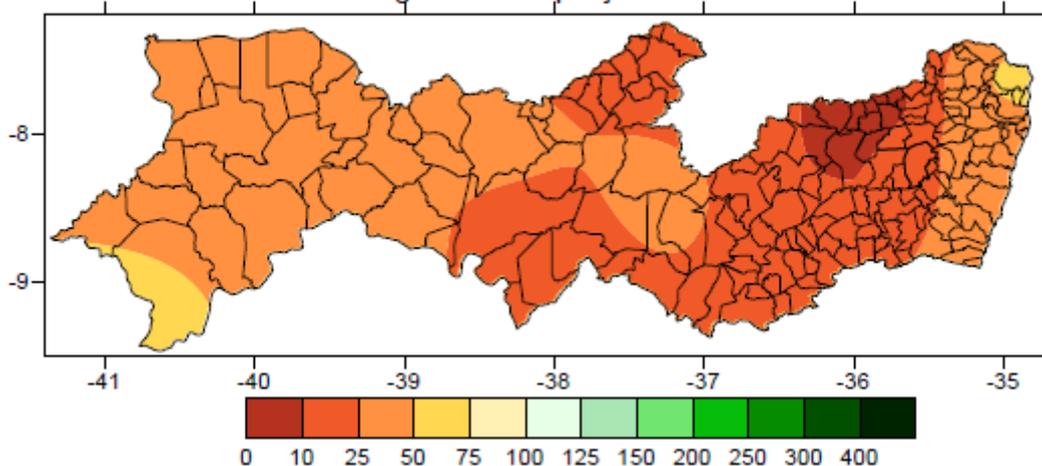
Figura 11 – Distribuição das amostras de solo coletadas às margens do Rio Beberibe no Manguezal do Parque Memorial Arcoverde. Os números indicam o número de amostras coletadas nos raios A, B, C, D e E.



Fonte: O autor.

As amostras foram acondicionadas em sacos de coleta e posteriormente secas em estufa à 60 °C no Laboratório de Preparo de Amostras Geológicas no CRCN-NE. Em seguida, foram cominuídas para tamanho de partículas inferior a 0,5 mm, com o auxílio de almofariz e pistilo. Após homogeneização, as amostras foram armazenadas em recipientes adequados e encapsulados para futura análise dos elementos químicos por EDXRF, FAAS e ICP-MS.

Figura 12 – Precipitação em novembro de 2014 para o Estado de Pernambuco.

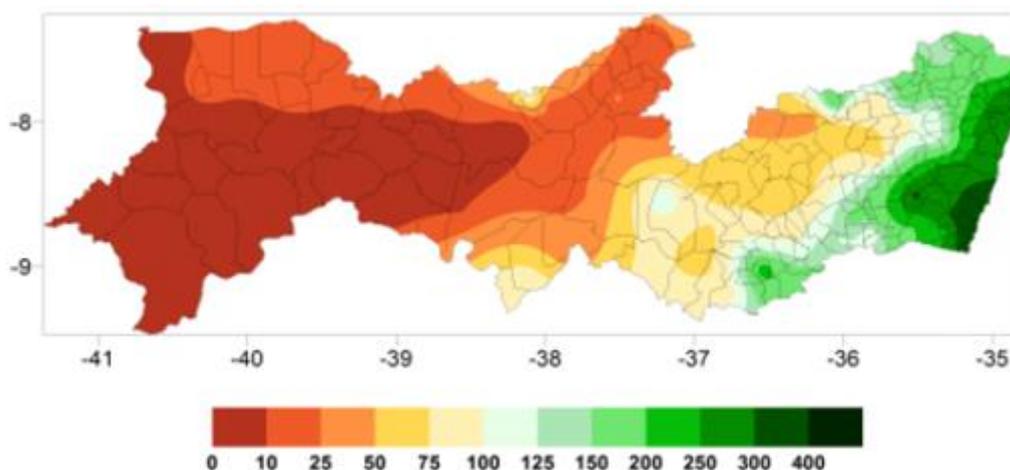


Fonte: Agência Pernambucana de Águas e Clima (2014).

3.2.2 Amostragem e preparação das amostras de sedimentos em suspensão

Para os sedimentos em suspensão, foi selecionado um ponto onde foram coletadas, no intervalo de tempo de 15 minutos, oito amostras compostas de aproximadamente 20 litros de água no Rio Beberibe ($8^{\circ}1'32''S$; $34^{\circ}51'41''W$), durante um evento de chuva (Julho de 2015). A precipitação para o Estado de Pernambuco está na Figura 13 com o acumulado de chuva entre 250 mm e 300 mm para julho de 2015.

Figura 13 – Precipitação em julho de 2015 para o Estado de Pernambuco.



Fonte: Agência Pernambucana de Águas e Clima (2015).

Após seis meses de sedimentação espontânea em galões vedados de plástico de 20 litros sob baixa temperatura ($4^{\circ}C$), a água sobrenadante foi removida por sucção

(Figura 14-A), o material restante (Figura 14-B) foi processado em centrífuga Excelsa II da Fanem (Figura 14-C) para a obtenção dos sedimentos em suspensão (Figura 14-D). Com auxílio de seringa, o sobrenadante foi cuidadosamente retirado para descarte. O material resultante foi submetido à secagem a frio por 48 horas (Figura 14-E). Com isso, obteve-se material suficiente (em torno de 0,5 g) para a preparação das cápsulas de polietileno para a análise por EDXRF (Figura 14-F). Detalhes da metodologia de obtenção do particulado em suspensão podem ser consultados em França et al. (2010).

Figura 14 - Procedimentos para obtenção do particulado sólido dos sedimentos em suspensão.

- A. Separação dos sedimentos em suspensão decantado. B. Amostra após a sucção da água sobrenadante. C. Centrífuga Excelsa II da Fanem. D. Sedimento após a centrifugação. E. Liofilização das amostras de sedimentos em suspensão no equipamento Savant modelo Micro Modulyo. F. Cápsulas contendo a amostra para análise por EDXRF.**



Fonte: O autor.

3.3 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF

Porções-teste de cada amostra e dos materiais de referência SRM 2709 *San Joaquin Soil*, IAEA *Soil 7*, produzidos respectivamente pelo *National Institute of Standards and Technology* – NIST e pela *International Atomic Energy Agency* - IAEA, foram transferidos para anéis de polietileno vedados com filme de polipropileno, próprio para a leitura em vácuo por EDXRF. Simultaneamente à análise, foram tomadas porções independentes de 0,5 g de cada amostra e dos materiais de referência utilizados para realizar o cálculo do teor de água (umidade).

A análise dos elementos químicos foi realizada em triplicata no equipamento EDX 720 da Shimadzu Scientific Instruments, INC (Figura 15) no Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (SEAMB/CRCN-NE). Este equipamento é composto por um tubo de Ródio para a geração dos raios-X, câmara vedada para a análise de amostras sob pressão atmosférica menor que 30 Pa e o detector de Si(Li) para a quantificação da radiação incidente. As amostras foram posicionadas na direção do feixe de raios-X e os elétrons dos elementos químicos constituintes foram excitados pela absorção do feixe primário, emitindo raios-X em linhas características medidas pelo detector semicondutor. Após amplificação, o espectro de raios-X foi analisado em um programa de computador fornecido pelo fabricante.

Figura 15 – Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF.



Fonte: O Autor.

As condições analíticas para a realização das análises de Al, Br, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, V e Zn estão apresentadas na Tabela 4. Anteriormente à análise, foram construídas curvas analíticas a partir de porções analíticas (triplicata) dos materiais de referência certificados, produzidos pela IAEA e pelo NIST. A calibração em energia e resolução foi efetuada a cada medição utilizando o padrão A-750, fornecido pela Shimadzu. Como verificação da calibração, o padrão SUS, também fornecido pela Shimadzu, foi analisado.

Tabela 4 – Configuração do equipamento para a determinação de elementos químicos nas amostras de solo e sedimento em suspensão por EDXRF.

Analito	Voltagem (kV)	Corrente elétrica (μA)	Energia do fótico (keV)	Filtro*
Al	15	694	1,62	Al
Br	50	1000	12,10	Mo
Ca	15	705	3,89	Al
Fe	50	1000	6,60	Mo
K	15	694	3,46	Al
Mg	15	694	1,45	Al
Mn	50	1000	6,10	Mo
Ni	50	1000	7,66	Mo
Pb	50	1000	12,90	Mo
Si	15	694	1,94	Al
Sr	50	1000	14,34	Mo
Ti	50	1000	4,70	Mo
V	50	1000	5,14	Mo
Zn	50	1000	8,84	Mo

*A utilização de filtro reduz as possíveis interferências espectrais durante as análises.

Fonte: O autor.

3.4 Tratamento químico das amostras de solo

Porções analíticas de aproximadamente 0,1 g das amostras de solo e dos materiais de referência certificados SRM 2709 *San Joaquin Soil* e SRM 2711 *Montana Soil* foram submetidas ao tratamento químico para possibilitar a análise por FAAS e ICP-MS. O branco analítico foi analisado com as amostras e materiais de referência. Todas as amostras foram transferidas diretamente em tubos de teflon de capacidade de 30 ml, sendo as etapas do procedimento relacionadas abaixo:

- Adição de 9,0 ml de HNO₃ (ácido nítrico destilado) concentrado p.a. (~65%);
- Repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar;
- Agitação da solução manualmente a fim de evitar a adesão das partículas;
- Adição de 3,0 ml de ácido fluorídrico concentrado (HF);
- Aquecimento da solução em forno digestor por micro-ondas pré-programado MarsXpress CEM;
- Após a digestão, adição de uma pequena quantidade de ácido bórico (0,01 g) com o objetivo de eliminar o HF residual na amostra e assim proteger o equipamento.
- Por fim, filtragem da amostra para frascos de polietileno descontaminados.
- Adição de água ultrapura até 100 ml de solução final de amostras, materiais de referência e brancos analíticos. Detalhes do procedimento de tratamento químico das amostras podem ser consultado em Silva Neto (2015).

3.5 Análises químicas por FAAS

As soluções das amostras, materiais de referência e brancos analíticos foram analisadas em triplicata pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Os elementos químicos Cu, Fe, Mn, e Zn foram quantificados, utilizando o equipamento modelo SpectraAA 220 da Varian/Agilent (Figura 16). As curvas analíticas foram construídas empregando-se soluções-padrão (Merck) com concentrações conhecidas para cada elemento químico a ser analisado. Todos os reagentes empregados foram de alto grau de pureza.

Figura 16 – Equipamento SpectrAA 220 da Varian/Agilent.



Fonte: O autor

Durante a realização das análises, foram utilizados comprimentos de onda específicos para cada elemento químico a ser analisado. Todas as amostras foram analisadas em triplicata. As condições analíticas para a quantificação de Cu, Fe e Mn por FAAS estão na Tabela 5 com relação à corrente aplicada na lâmpada, o comprimento de onda selecionado, o diâmetro da janela e os gases combustível e oxidante.

Tabela 5 – Condições analíticas para a determinação de Cu, Mn e Zn por FAAS.

Parâmetros	Cu	Mn	Zn
Corrente (mA)	10	10	4
Comprimento de onda (nm)	324,8	279,5	213,9
Diâmetro da janela (nm)	0,5	0,2	0,2
Gás combustível/Oxidante	Acetileno/ar	Acetileno/ar	Acetileno/ar

Fonte: O autor.

3.6 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS

Após as devidas diluições em balança analítica, as mesmas amostras preparadas para a análise por FAAS foram analisadas no equipamento com o sistema NexION 300D da Perkin Elmer (Figura 17), instalado no Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE). Este sistema possui interface tripla de cones, proporcionando a focalização do feixe de íons. Com três quadrupolos e modos de operação de padrão, colisão e reação, as espécies químicas são diferenciadas pela energia cinética dos íons incidentes e o rastreamento do quadrupolo com a finalidade de detectar apenas os íons de interesse. Estas particularidades propiciam uma maior estabilidade, sensibilidade e flexibilidade das análises realizadas.

Figura 17 – Equipamento ICP-MS, modelo NexION 300D da Perkin Elmer.



Fonte: O autor.

Para a realização da análise foi empregada uma solução de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de berílio, cério, ferro, índio, lítio, magnésio, chumbo e urânio, para a configuração do equipamento, referente aos parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização, do gás auxiliar e do gás refringente, temperatura de resfriamento e de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do

multiplicador, fluxo do gás hélio e o tempo de retenção. Juntamente com esse procedimento, o aparelho verificou a razão CeO/Ce, que deve atingir um valor até 2,5% para garantir a operacionalidade do sistema de quantificação por ICP-MS.

3.7 Qualidade do procedimento analítico

Foram estimadas as incertezas analíticas associadas aos resultados de medição. A qualidade do procedimento foi baseada nas análises de materiais de referência apropriados para cada tipo de matriz analisada, cuja estatística utilizada para a avaliação dos resultados foi o Número E_n .

3.7.1 Incertezas analíticas

As incertezas analíticas combinadas das medições por EDXRF, FAAS e ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão com a conseguinte estimativa das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.7.2 Número E_n

Para a qualidade do procedimento analítico, foi calculado o Número E_n , que consiste na diferença entre o valor obtido em laboratório do material de referência e o valor certificado, dividido pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas analíticas expandidas, em nível de confiança de 95% (Equação 1). A faixa adequada para os resultados dos materiais de referência foi considerada entre -1 e 1 conforme recomendação da ISO 13528 (2005).

$$E_n = \frac{X_{obs} - X_{ref}}{\sqrt{U_{obs}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

em que,

X_{obs} = valor obtido na análise do material de referência

X_{ref} = valor certificado

U_{obs} = incerteza analítica expandida em nível de confiança de 95% do valor obtido

U_{ref} = incerteza analítica expandida em nível de confiança de 95% do valor certificado

3.8 Análise estatística

Do ponto de vista multivariado, os dados das concentrações dos elementos químicos quantificados no solo de mangue e no sedimento em suspensão foram normalizados e padronizados para a obtenção da matriz de correlação de Pearson.

Para os resultados do solo, foram obtidos mapas das concentrações de elementos químicos a partir de técnica de interpolação (“kriging”) no programa de computador Surfer após verificação dos variogramas. Para a análise multivariada, foi utilizada a técnica de Análise por Componentes Principais para a detecção de possíveis fontes antropogênicas a partir do agrupamento das variáveis (elementos químicos) nos sedimentos em suspensão. Todos os cálculos foram efetuados no programa de computador PAST (HAMMER, 2015).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados encontrados, contudo, houve a necessidade de demonstrar a qualidade do procedimento analítico para garantir a comparabilidade das análises por EDXRF, aplicada tanto para as determinações químicas em solos e sedimentos em suspensão, por FAAS, técnica empregada para a quantificação de Cu e Mn em solos, e por ICP-MS, para a determinação de Cd, Mo, Sb, Th e U nos solos de manguezais.

4.1 Qualidade dos procedimentos analíticos

A qualidade dos procedimentos analíticos foi baseada principalmente na análise de materiais de referências certificados, sendo as incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança obtidas a partir da combinação de incertezas individuais relacionadas com a precisão e exatidão. Valores informativos também foram utilizados nos cálculos do Número E_n , caso as incertezas estivessem disponíveis conforme os certificados de análise dos materiais de referência.

4.1.1 EDXRF

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os resultados das análises por EDXRF do material de referência certificado SRM 2709 *San Joaquin Soil* e do material de referência IAEA *Soil 7*, com os valores obtidos, de referência e informativos constantes nos respectivos certificados de análise. Os valores calculados de Números E_n também estão apresentados nas Tabelas 6 e 7. A comprovação da qualidade do procedimento analítico foi baseada no fato de que todos os valores estão entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005). De acordo com os dados, a qualidade do procedimento analítico foi adequada para a determinação de Al, Ba, Br, Ca, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Si, Ti e Zn em amostras de solo e sedimentos em suspensão por EDXRF. Vale ressaltar que EDXRF é uma técnica muito dependente da matriz devido ao número de interferentes durante a análise, por isso a determinação química de Cu e Mn por EDXRF nas amostras de solos não foi satisfatória para as baixas concentrações desses elementos químicos (menores que 150 mg kg^{-1}). Outro fator que pode afetar a determinação de Cu e Mn são as altas concentrações de Fe. Desse modo, optou-se por quantificar Cu e Mn nas amostras de solo por FAAS.

Tabela 6 – Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência certificado SRM 2709 *San Joaquin Soil* ($n = 3$) analisado por EDXRF.

Analito	Valor obtido		Valor certificado		Número E_n
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Al	70.500	± 5.100	75.000	± 600	-0,8
Ca	17.900	± 1.000	18.900	± 500	-0,9
Fe	33.600	± 1.400	35.000	± 1.100	-0,7
K	18.800	± 1.600	20.300	± 60	-0,9
Mg	17.500	± 3.400	15.100	± 500	0,7
Ni	78	± 9	88	± 5	-0,9
Si	267.600	± 29.400	296.600	± 2.300	-0,9
Ti	3.621	± 300	3.420	± 240	0,5
Zn	110	± 17	106	± 3	0,2

Fonte: O autor.

Embora a qualidade do procedimento analítico para as análises químicas por EDXRF tenha sido comprovada pelo cálculo do Número E_n , as incertezas analíticas merecem a devida atenção. Quando o certificado de análise do material de referência apenas contem valores informativos, que, no caso do NIST, acontece porque os resultados de dois métodos independentes não estavam disponíveis, não houve a possibilidade de cálculo do Número E_n para Pb no material de referência SRM 2709 (Tabela 6). Contudo, os resultados do material de referência IAEA *Soil 7* comprovaram a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Pb nas amostras de solo e de sedimentos em suspensão.

Tabela 7 – Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA Soil 7 (n = 3) analisado por EDXRF.

Analito	Valor obtido		Valor certificado	Número E_n
	Média	Incerteza	Intervalo de confiança	
Al	49.500	± 5.200	44.000 - 51.000	0,3
Br	8	± 3	3 - 10	0,2
Ca	172.100	± 1.100	157.000 - 174.000	0,5
Fe	24.000	± 1.400	25.200 - 26.300	-0,9
K	14.100	± 1.600	11.300 - 12.700	0,9
Ni	25	± 9	21 - 37	-0,0
Pb	50	± 11	55 - 71	-0,5
Si	211.100	± 29.400	169.000 - 201.000	0,9
Sr	97	± 11	103 - 114	-0,9
Ti	2.820	± 300	3.000 - 550	-0,2
Zn	91	± 17	101 - 113	-0,6

Fonte: O autor.

4.1.2 FAAS

Para a demonstração da qualidade do procedimento analítico, foi empregado o material SRM 2709, em que os valores obtidos da Tabela 8 estiveram de acordo com aqueles constantes dos certificados de análise do material de referência certificado. Os valores do Número E_n também estão apresentados na Tabela 8. Em nível de confiança de 95%, todos os valores de Número E_n estiveram no intervalo entre -1 e 1, faixa recomendada pela ISO 13528 (2005), permitindo a quantificação de Cu e Mn nas amostras de solo. Devido à complexidade da matriz, a solubilização dos elementos químicos prejudicou, principalmente, a estimativa de incerteza, resultando em alta variabilidade para as replicatas utilizadas para a estimativa da precisão do método. As incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança alcançaram 8% e 12% para a quantificação de Cu e Zn em solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde, enquanto as incertezas expandidas do material de referência não ultrapassaram 2% para Cu e 3% para Mn.

Tabela 8 – Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 2709 *San Joaquin Soil* analisado por FAAS.

Analito	Valor obtido		Valor certificado		Número E_n
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Cu	33	± 3	34,6	$\pm 0,7$	-0,6
Mn	538	± 63	538	± 17	0,0

Fonte: O autor.

Considerando os resultados obtidos para o material de referência SRM 2709, demonstrou-se a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Cu e Mn por FAAS em solos de manguezais com grau de exatidão adequada para as análises ambientais (menores que 12% de incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança).

4.1.3 ICP-MS

Na Tabela 9, observam-se os resultados da análise dos materiais de referência certificados SRM 2709 e SRM 2711 por ICP-MS para Cd, Mo, Sb, Th e U, assim como suas respectivas incertezas, valores certificados e Número E_n . Foi comprovada a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Cd, Mo, Sb, Th e U, obtendo valores médios e incertezas dentro da faixa esperada quando comparadas com os valores certificados para os materiais SRM 2709 e SRM 2711.

Com as análises dos materiais de referência SRM 2709 e SRM 2711, os resultados obtidos confirmam a determinação de Cd, Mo, Sb, Th e U em amostras de solo. Os valores calculados do número E_n para os elementos químicos estiveram dentro da faixa esperada, isto é, entre -1 e 1, indicando controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

Tabela 9 – Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}), suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança e os cálculos de Número E_n para o material de referência SRM 2709 *San Joaquin Soil* e SRM 2711 *Montana Soil* analisado por ICP-MS.

SRM 2709						
Analito	Valor obtido		Valor certificado		Número E_n	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza		
Cd	0,40	± 0,07	0,38	± 0,01	0,3	
Mo	2,2	± 0,5	2*		-	
Sb	6,7	± 1,2	7,9	± 0,6	-0,9	
Th	12,2	± 2,9	11*		-	
U	2,6	± 0,3	3*		-	

SRM 2711						
Analito	Valor obtido		Valor certificado		Número E_n	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza		
Cd	37	± 7	41,7	± 0,25	-0,7	
Mo	1,6	± 0,4	1,6*		-	
Sb	21	± 4	19,4	± 1,8	0,0	
Th	13	± 3	14*		-	
U	2,6	± 0,3	2,6*		-	

*Valores informativos sem a incerteza analítica

Fonte: O autor.

De modo geral, os procedimentos analíticos de qualidade foram estabelecidos para a determinação de Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Th, Ti, U e Zn em amostras de solo de mangue, utilizando as técnicas analíticas de EDXRF (sem necessidade de tratamento químico), FAAS e ICP-MS. Para a caracterização rápida de amostras de sedimentos em suspensão, a qualidade do procedimento analítico demonstrou que Al, Br, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Ti e Zn puderam ser determinados por EDXRF.

4.2 Composição química de solos de mangue do Parque Memorial Arcoverde

A caracterização de elementos químicos nas amostras de solos dos manguezais foi baseada na determinação de 19 elementos químicos. Para facilitar a apresentação dos resultados, os elementos químicos foram subdivididos em grupos e em ordem alfabética conforme as seções abaixo. Alguns elementos químicos estudados foram comparados com os valores de referência da Agência Ambiental Canadense (ENVIRONMENTAL CANADA, 2002) e da Instrução Normativa CPRH (2014). O critério utilizado pela legislação canadense baseia-se em dois limites TEL (Threshold Effect Level), que indica o nível abaixo do qual não ocorrem 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 (ENVIRONMENTAL CANADA, 2002). Entretanto, essa comparação não pode ser feita diretamente, já que se tratam de metodologias de tratamento químico diferentes.

4.2.1 Elementos químicos Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe e K

A estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos determinadas nos solos do manguezal Parque Memorial Arcoverde pode ser observada na Tabela 10. Os resultados foram individualizados de acordo com o local de coleta com o intuito de demonstrar as diferenças químicas entre as cinco unidades amostrais estudadas. Não foram observadas grandes variações entre as amostras de solo coletadas nos raios A, B, C, D e E. Contudo, observaram-se altas concentrações de Ca nos raios A e E com respectivos valores máximos de 28.800 mg kg⁻¹ e 28.100 mg kg⁻¹. As menores concentrações médias desse elemento químico ocorreram nos raios C e D com valores mínimos de 14.700 mg kg⁻¹ e 12.500 mg kg⁻¹, respectivamente. O mesmo fenômeno ocorreu para K com valores máximos e mínimos, contudo, com menor expressão em nível de concentrações.

Conforme a Tabela 11, verifica-se que os valores estimados de Cu variaram entre 22 mg kg⁻¹ e 44 mg kg⁻¹, valores bastante superiores aos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) sugeridos pela CPRH. Comparando-se com os valores canadenses, a maioria das concentrações de Cu no Parque Memorial Arcoverde encontra-se entre os limites TEL e PEL,

indicando um possível efeito adverso à comunidade biológica (ENVIRONMENTAL CANADA, 2002).

Tabela 10 – Estatística descritiva para as médias (n = 6) das concentrações dos elementos químicos (mg kg⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos (Min) e máximos (Max) obtidos nos raios do Parque Memorial Arcoverde.

Raio		Al	Br	Ca	Cd	Cu	Fe	K
A	Média	112000	92	24200	0,32	32	33600	7700
	DP	6800	14	3700	0,05	8	3500	359
	Max	118000	117	28800	0,38	48	36600	8100
	Min	100000	75	19700	0,27	27	27800	7100
B	Média	109000	90	21400	0,28	29	29800	7100
	DP	5300	10	3400	0,05	4	3200	600
	Max	116000	105	26100	0,34	35	32600	7900
	Min	100000	75	17600	0,21	24	24800	6300
C	Média	110000	90	18400	0,29	27	31800	6700
	DP	6100	6	3000	0,02	4	1800	471
	Max	116000	96	23800	0,31	32	33200	7500
	Min	101000	83	14700	0,26	24	28700	6100
D	Média	104000	98	19400	0,32	28	30300	6800
	DP	11000	15	3900	0,10	2	1130	567
	Max	120000	123	24700	0,43	31	32000	7500
	Min	96300	82	12500	0,19	25	28600	5800
E	Média	111000	99	23300	0,39	31	27900	7600
	DP	4300	12	2700	0,07	9	3000	424
	Max	116000	114	28100	0,49	46	30400	8300
	Min	105000	80	20700	0,26	24	24500	7200

Fonte: O autor.

A Tabela 11 apresenta a comparação entre as concentrações médias obtidas e as médias estimadas da fração extraível do solo para cada elemento químico do Parque Memorial Arcoverde, bem como os valores normativos para solos do estado de Pernambuco (CPRH, 2014). Comparando os resultados das concentrações médias estimadas encontradas no PMA com as concentrações adequadas dos elementos químicos (CPRH, 2014), os

elementos químicos Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram concentrações médias estimadas superiores ao valor normativo estadual.

Tabela 11 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) para os solos do Parque Memorial Arcoverde. Valores da Instrução normativa CPRH nº 007/2014.

Analito	Solos do PMA						CPRH
	Valores obtidos			Valores estimados*			
	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média	
Al	96300	120000	109000	33700	42000	38200	-
Cd	0,19	0,49	0,32	nc	nc	nc	0,5
Cu	24	48	29	22	44	27	5
Fe	24500	36600	30700	21100	31500	26400	-
Mn	86	185	112	75	161	97	-
Mo	0,5	15	2	nc	nc	nc	0,5
Ni	21	31	26	19	28	23	9
Pb	56	72	65	39	50	45	13
Sb	0,7	1,6	1	nc	nc	nc	0,2
Zn	56	192	117	53	180	110	35

*Valor estimado da fração extraível do solo de cada elemento químico com base nos dados do material de referência SRM 2709.

nc = não calculado

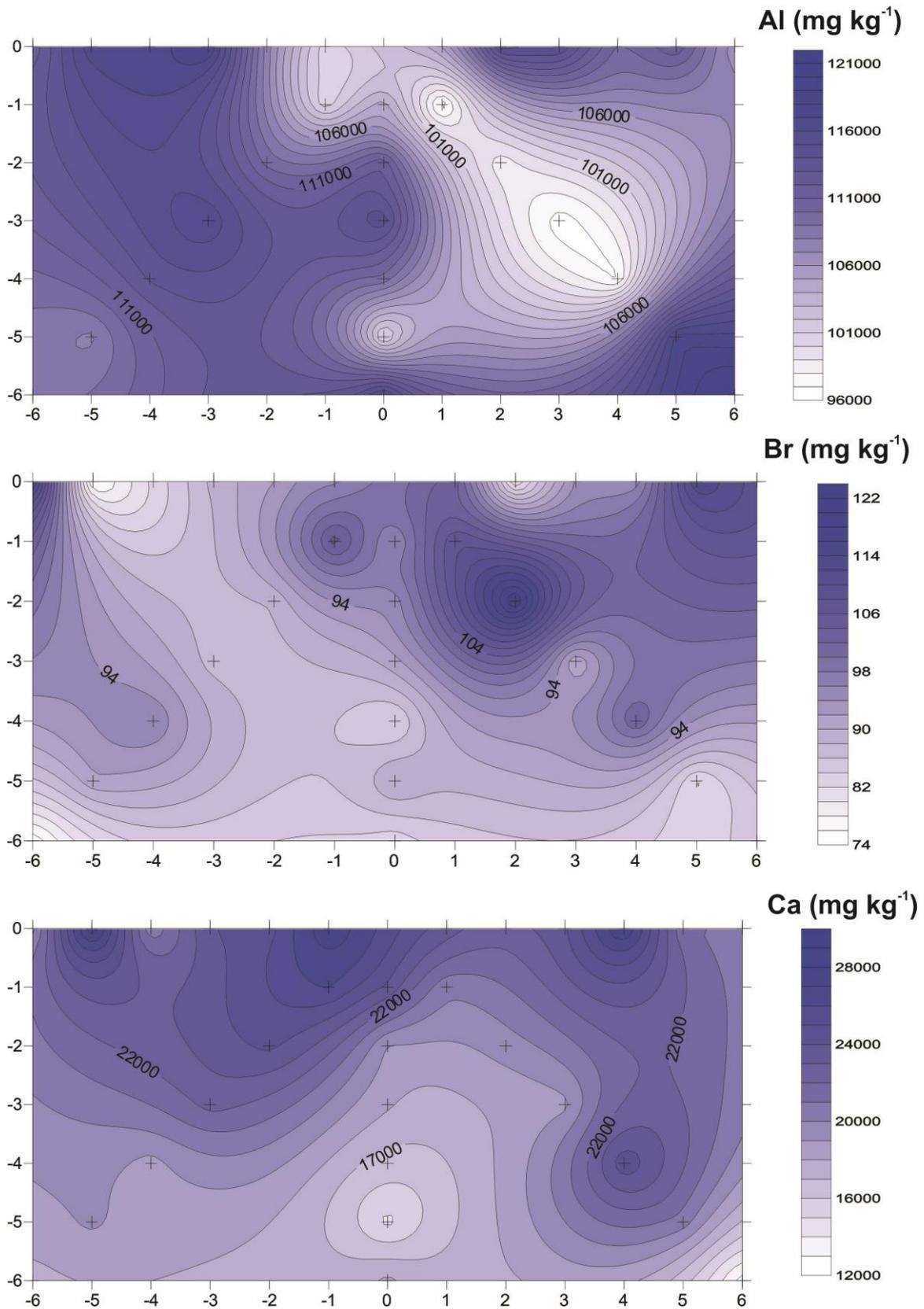
CPRH = Valores normativos da CPRH

PMA = Parque Memorial Arcoverde

Fonte: O Autor.

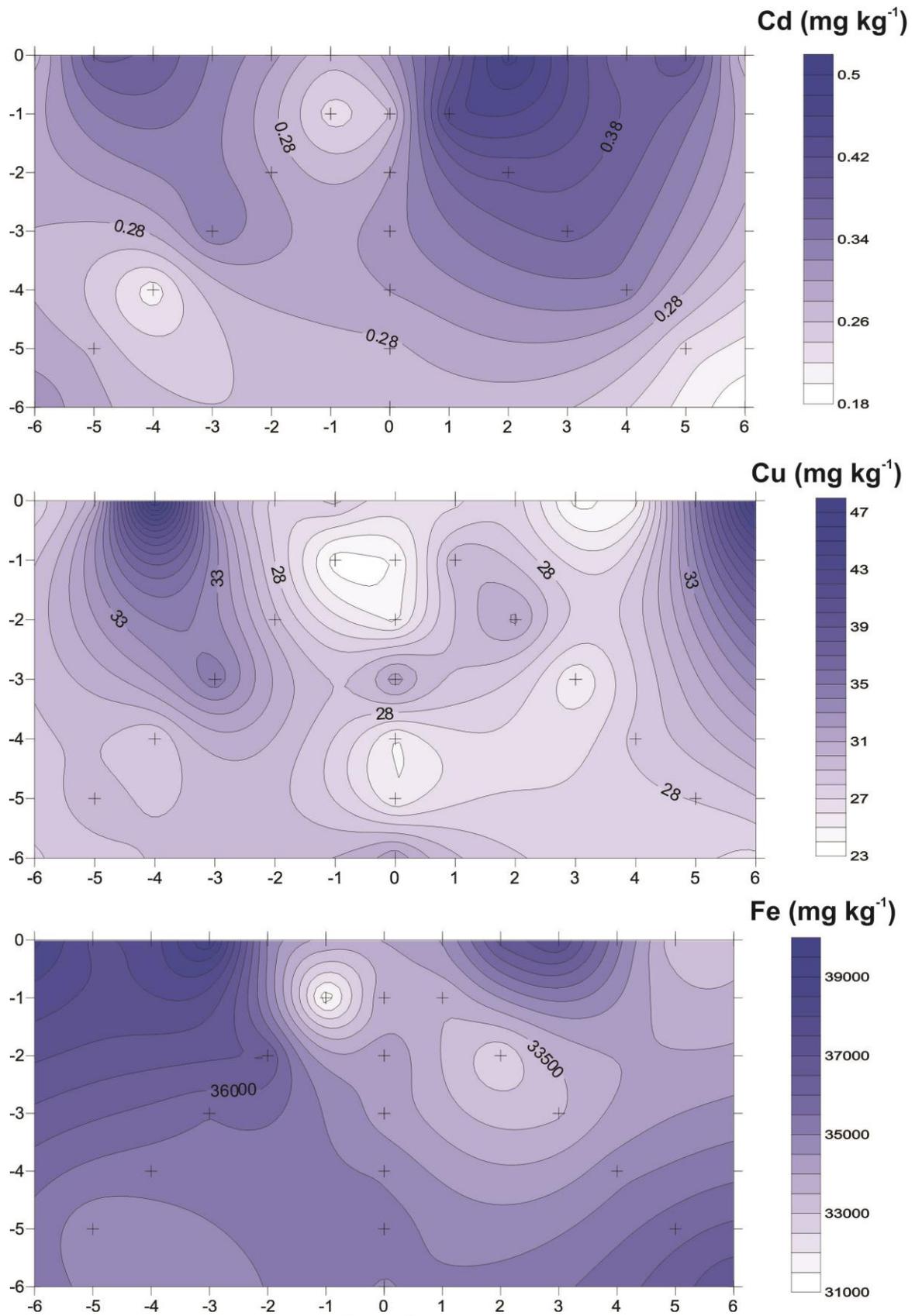
A distribuição dos elementos químicos nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde estão nas Figuras 18, 19 e 20. É evidente a semelhança entre os mapas de Ca e K, indicando fontes similares para esses elementos químicos. Foram encontradas manchas esparsas para Cu. De modo geral, os demais elementos químicos, inclusive Cu, da Figura 19 não apresentaram padrões de distribuição semelhantes.

Figura 18 – Distribuição de Al, Br e Ca (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde



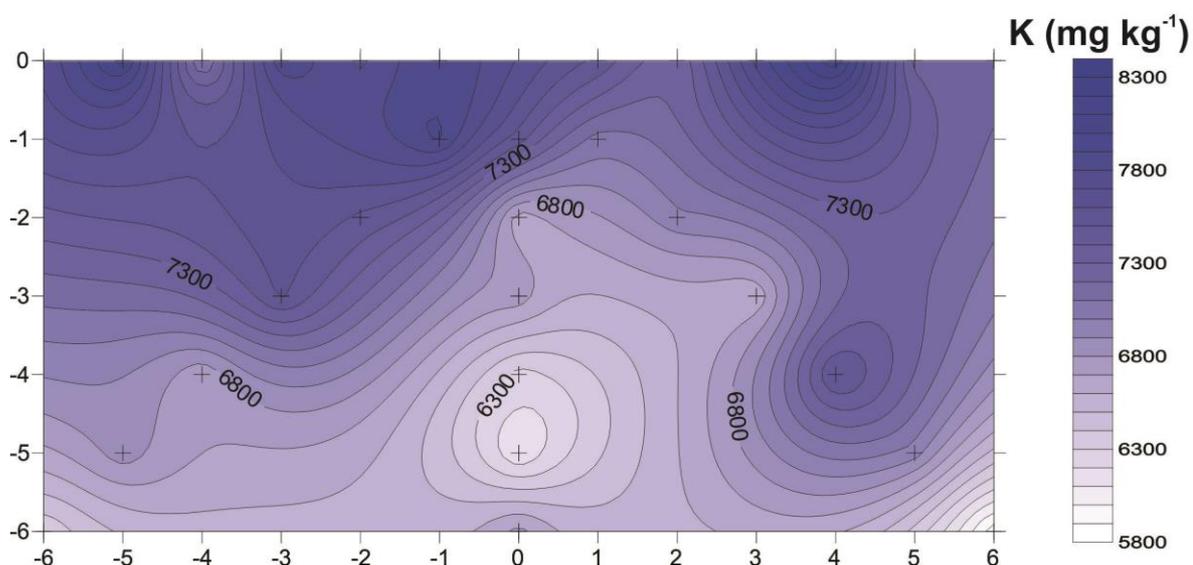
Fonte: O autor.

Figura 19 – Distribuição de Cd, Cu e Fe (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde



Fonte: O autor.

Figura 20 – Distribuição de K (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde



Fonte: O autor.

4.2.2 Elementos químicos Mn, Mo, Ni, Pb e Sb

As concentrações médias de Mn, Mo, Ni, Pb e Sb estão apresentadas na Tabela 11, assim como os valores máximos e mínimos e os respectivos desvios-padrão. As concentrações de Mo variaram de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a $14,5 \text{ mg kg}^{-1}$ nos raios A e B (Tabela 17), o que representou grande variabilidade desse elemento químico nos solos do manguezal. Para os demais elementos químicos, as concentrações médias não variaram demasiadamente.

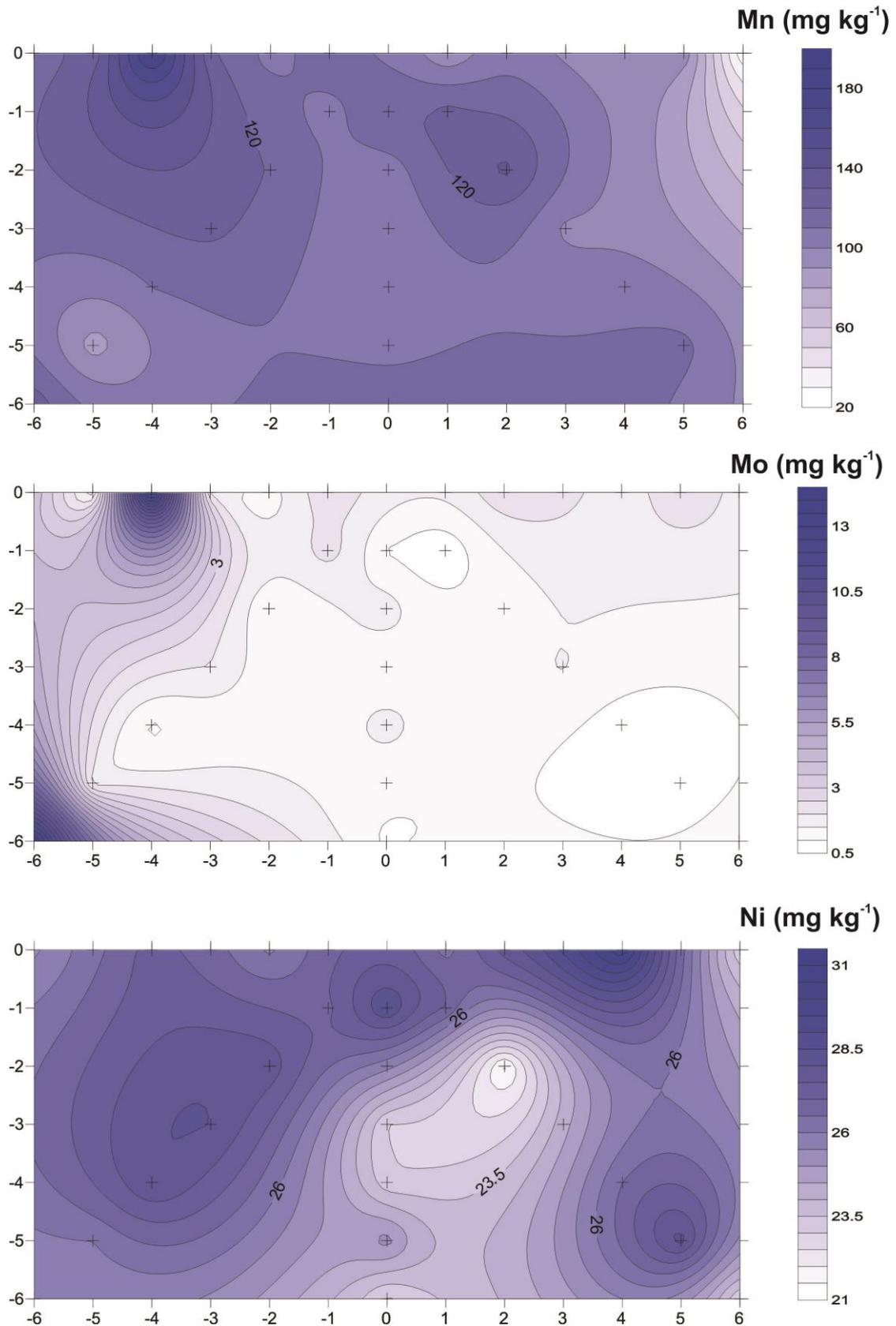
De acordo com a Tabela 12, os valores obtidos de Mo (mínimo: $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e máximo: $14,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Sb (mínimo: $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e máximo: $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$) foram superiores aos VRQ sugeridos pela CPRH de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. Comparando os valores mínimos e máximos estimados do elemento químico Ni (mínimo: 19 mg kg^{-1} e máximo: 28 mg kg^{-1}) também foi superior ao VRQ sugerido pela CPRH de 9 mg kg^{-1} (Tabela 11). Já para Pb, todos os valores obtidos estão na zona intermediária dos valores canadenses TEL e PEL (TEL: 35 mg kg^{-1} e PEL: $91,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tabela 12 – Estatística descritiva para as médias das concentrações de Mn, Mo, Ni, Pb e Sb (mg kg⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos e máximos obtidos nos raios A, B , C, D e E do Parque Memorial Arcoverde.

Raio		Mn	Mo	Ni	Pb	Sb
A	Média	128	4,2	26	62	1,0
	DP	28	5,2	0,7	3	0,2
	Max	185	14,5	27	66	1,3
	Min	107	1,2	25	59	0,8
B	Média	112	3,6	27	67	1,0
	DP	15	5,0	1,1	5	0,1
	Max	126	13,9	28	71	1,2
	Min	86	1,0	26	56	0,9
C	Média	110	1,3	25	68	0,9
	DP	8	0,3	2	3	0,3
	Max	120	1,7	29	72	1,6
	Min	103	0,9	23	62	0,7
D	Média	111	1,0	25	66	1,1
	DP	14	0,4	3	4	0,4
	Max	132	1,5	28	71	1,6
	Min	98	0,5	21	62	0,7
E	Média	97	2,0	27	64	1,0
	DP	7	0,4	3	1	0,2
	Max	106	2,4	31	65	1,2
	Min	89	1,6	23	63	0,8

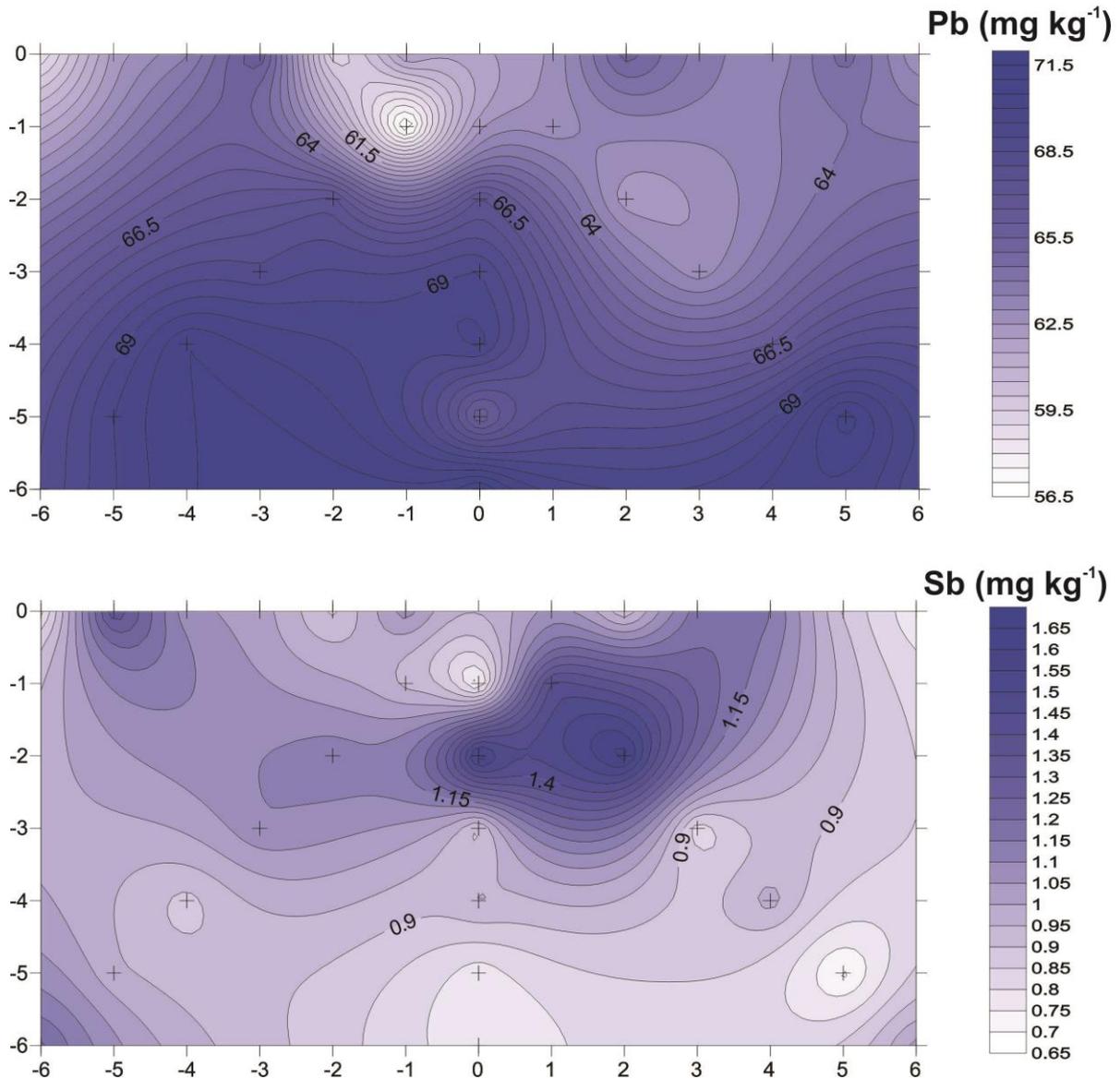
As Figuras 21, 22 e 23 mostram o padrão de distribuição dos elementos químicos nos solos do manguezal. Para o elemento químico Mn, a distribuição foi considerada bastante homogênea nos solos de manguezais (Figura 21), também demonstrado pelos baixos desvios-padrão da Tabela 12. O delineamento experimental possibilitou a verificação de pontos com alta concentração de Mo e Sb (*hotspot*) comparados aos valores de referência da qualidade do solo (Tabela 11). Chumbo foi concentrado nas amostras de solos próximos às margens do Rio Beberibe.

Figura 21 – Distribuição de Mn, Mo e Ni (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.



Fonte: O autor.

Figura 22 – Distribuição de Pb e Sb (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.



Fonte: O autor.

4.2.3 Elementos químicos Si, Sr, Th, Ti, U e Zn

As concentrações médias de Si, Sr, Th, Ti, U e Zn estão apresentadas na Tabela 13. Não foram detectadas grandes diferenças quanto às concentrações desses elementos químicos nos solos do manguezal Memorial Parque Arcoverde. Altas concentrações de Th foram obtidas para os solos do manguezal em comparação com os valores de U. As concentrações máximas estimadas de Zn ultrapassaram 180 mg kg^{-1} (Tabela 11), sendo cerca de 5 vezes maiores que os valores de referência da qualidade de solo do Estado de Pernambuco (CPRH, 2014). Os valores obtidos de Zn estão na zona intermediária dos valores canadenses TEL e

PEL (TEL: 123 mg kg⁻¹ e PEL: 315 mg kg⁻¹), indicando um possível efeito adverso à comunidade biológica. Impactos antropogênicos podem estar contribuindo para o aumento da concentração desse elemento químico nos solos. Além disso, podem justificar o acúmulo de Zn por espécies nativas dos manguezais, como moluscos terrestres da espécie *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea*, que apresentaram concentrações de Zn de até 10.300 mg kg⁻¹ (MÉLO, 2014).

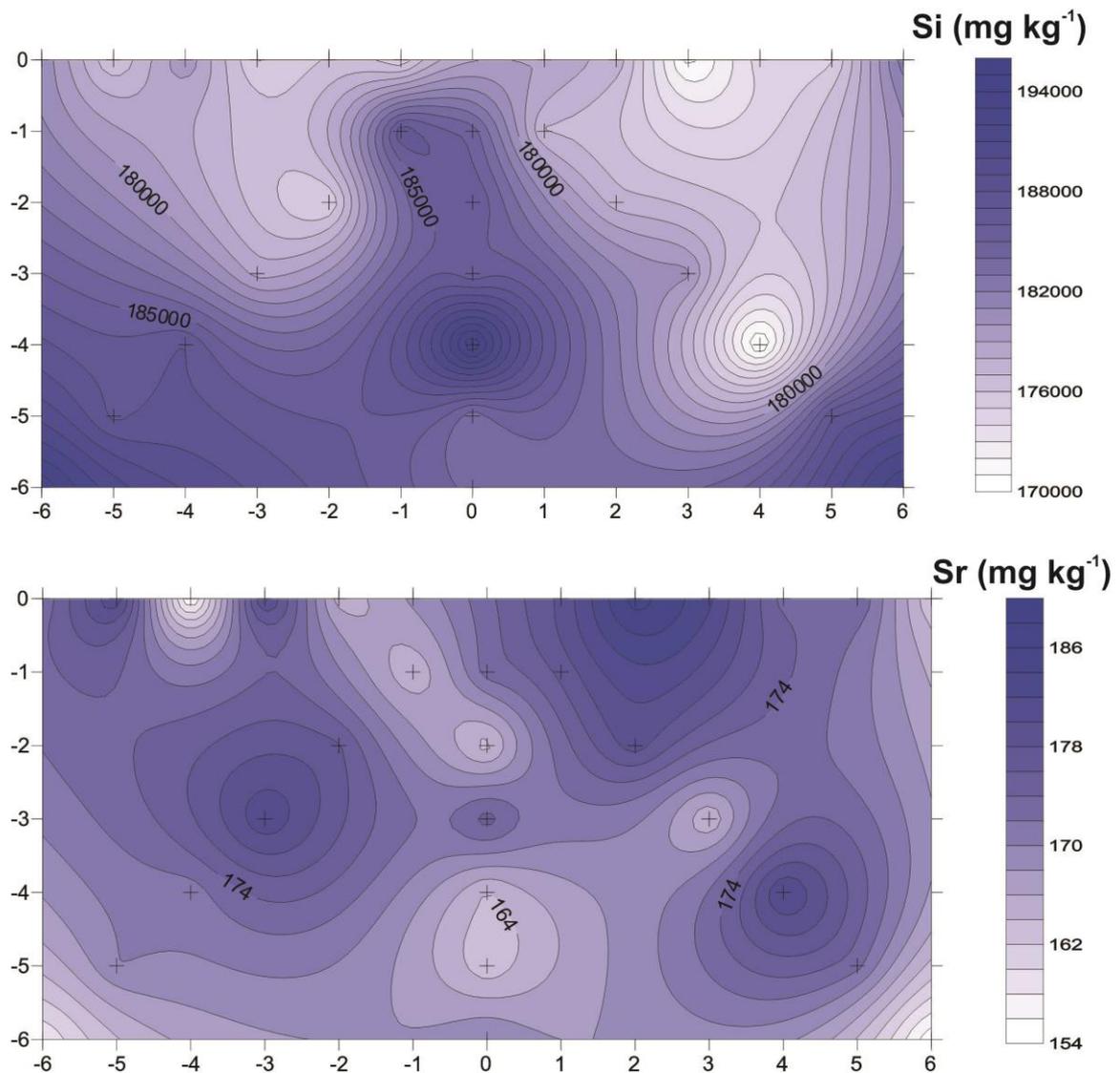
Tabela 13 – Estatística descritiva para as concentrações médias dos elementos químicos (mg kg⁻¹), desvio padrão (DP), valores mínimos e máximos obtidos nos raios A, B, C, D e E do Parque Memorial Arcoverde.

Raio		Si	Sr	Th	Ti	U	Zn
A	Média	177000	171	19	5500	14	130
	DP	2500	10	7	244	3	17
	Max	181000	182	28	5800	19	154
	Min	175000	155	10	5200	11	106
B	Média	185000	170	19	5400	13	115
	DP	6800	8	4	267	2	17
	Max	193800	182	24	5700	15	135
	Min	174900	158	13	4900	11	95
C	Média	186000	168	20	5400	13	105
	DP	4500	6	9	218	1	35
	Max	195000	175	33	5800	15	167
	Min	183000	163	12	5100	12	65
D	Média	181000	172	26	5500	15	125
	DP	8200	11	9	423	4	39
	Max	193000	182	33	6300	20	192
	Min	170000	154	9	5200	10	75
E	Média	177000	176	27	5400	15	112
	DP	4200	9	8	179	2	35
	Max	183000	187	35	5600	19	155
	Min	171000	162	12	5200	13	56

Fonte: O autor.

Com relação à distribuição de Si e Sr da Figura 23, notou-se distribuição diferenciada com relação às margens do Rio Beberibe, em que manchas de menor concentração do elemento químico foram detectadas no eixo D. Estrôncio foi concentrado em pontos específicos da área estudada (Figura 23).

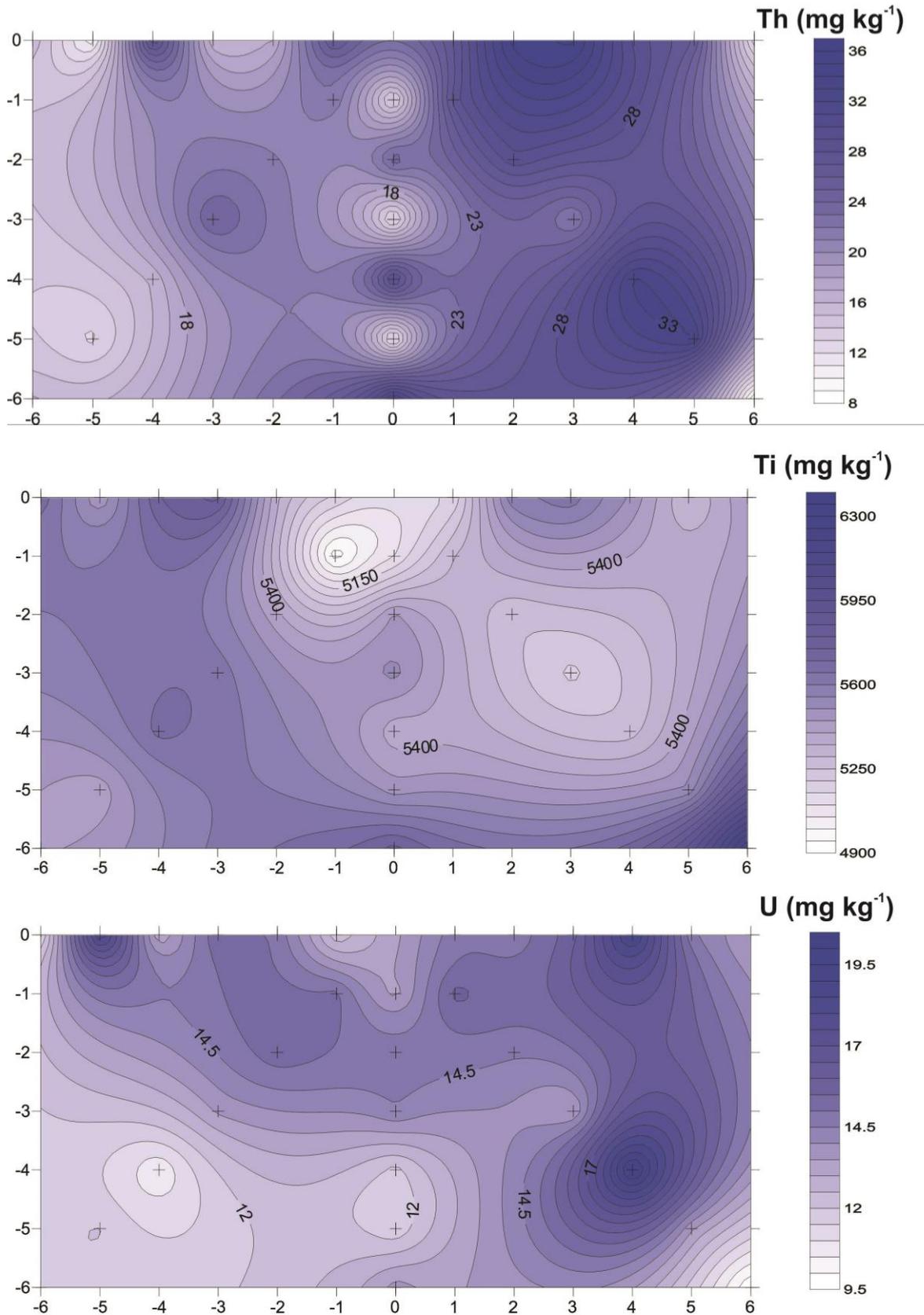
Figura 23 – Distribuição de Si e Sr (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.



Fonte: O autor.

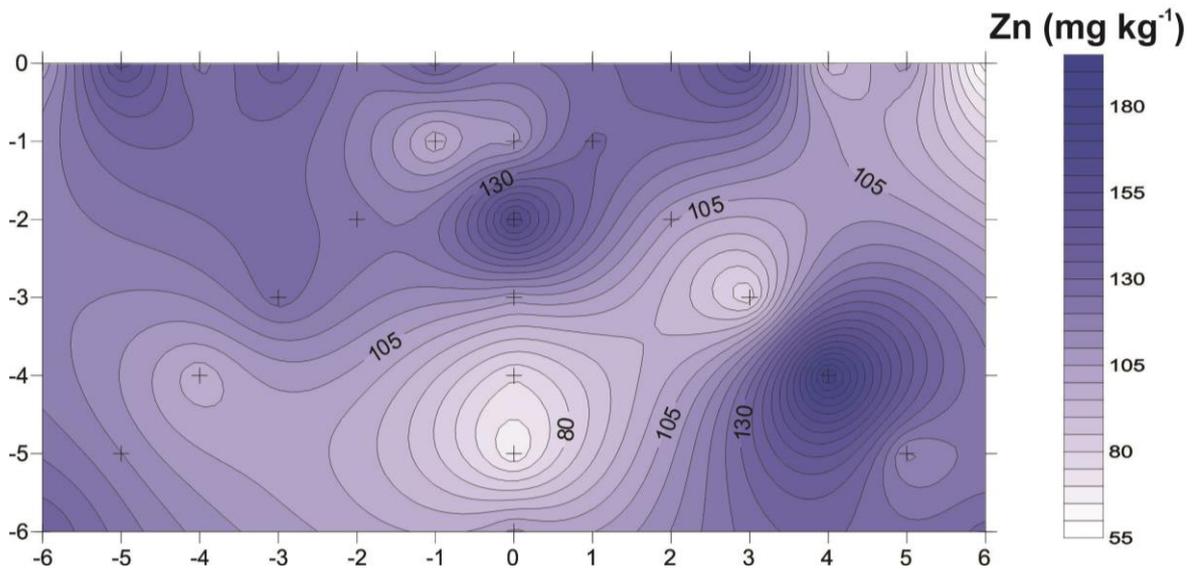
Nas Figuras 24 e 25, observaram-se manchas distribuídas ao longo da área amostrada para Th, Ti, U e Zn (Figura 25). Th e U são elementos químicos pesados, porém apresentaram uma dinâmica diferenciada para a região. Para Zn, as manchas foram claramente definidas (Figura 25).

Figura 24 – Distribuição de Th, Ti e U (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.



Fonte: O autor.

Figura 25 – Distribuição de Zn (mg kg^{-1}) nos solos do manguezal do Parque Memorial Arcoverde.



Fonte: O autor.

4.2.4 Correlações entre os elementos químicos

A fim de avaliar as correlações entre os elementos químicos determinados, foi obtida a matriz de correlação de Pearson para as amostras de solo (Tabela 14). A análise bivariada demonstrou correlações significativas destacadas em vermelho em nível de 95% de confiança. As correlações mais relevantes foram entre os elementos terrígenos Al, Fe e Ti, em que Pb também esteve correlacionado com esses elementos químicos, indicando fontes continentais. Na Seção 4.2.2, havia sido explicado que Pb estava entre os limites TEL e PEL, contudo demonstrou-se que esse elemento químico está mais associado aos terrígenos (VIERS et al., 2009). Ca, Cd, K, Ni, Sb, Sr, Th e U também estiveram correlacionados significativamente em nível de 95% de confiança (Tabela 14). Silício, como é o principal componente de areais (óxido de silício), esteve negativamente correlacionado com a grande parte dos elementos químicos. Alguns estudos já demonstraram que os micronutrientes estão mais associados que os macronutrientes em solos agrícolas como ocorreu para Cu e Mo (ZENG et al., 2009).

Tabela 14 – Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos determinados nos solos do Parque Memorial Arcoverde.

	Al	Br	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Si	Sr	Th	Ti	U	Zn	
Al	1																			
Br	-0,52	1																		
Ca	-0,12	0,07	1																	
Cd	-0,08	0,05	0,30	1																
Cu	0,22	0,07	-0,06	0,12	1															
Fe	0,67	-0,44	0,00	0,10	0,08	1														
K	-0,03	0,24	0,94	0,30	0,03	0,13	1													
Mg	-0,16	0,33	-0,12	0,00	0,21	-0,20	-0,05	1												
Mn	0,15	-0,27	0,03	0,18	0,07	0,32	0,00	-0,24	1											
Mo	0,16	-0,28	-0,14	0,13	0,41	0,24	-0,14	-0,23	0,49	1										
Ni	0,13	-0,15	0,60	0,21	-0,20	0,24	0,57	-0,25	0,16	0,04	1									
Pb	0,47	-0,51	-0,52	-0,25	0,03	0,19	-0,59	-0,12	0,01	-0,05	-0,13	1								
Sb	-0,11	0,13	0,16	0,41	-0,05	-0,04	0,10	0,17	0,28	0,11	-0,02	-0,11	1							
Si	0,18	-0,30	-0,67	-0,59	-0,13	-0,16	-0,72	-0,06	-0,07	0,21	-0,41	0,42	-0,20	1						
Sr	0,05	0,16	0,52	0,55	-0,15	0,17	0,55	0,09	0,01	-0,45	0,35	-0,03	0,16	-0,64	1					
Th	-0,07	0,06	0,23	0,48	-0,05	-0,08	0,19	-0,10	0,20	0,00	0,27	0,06	0,17	-0,37	0,36	1				
Ti	0,76	-0,37	-0,45	-0,18	0,23	0,71	-0,31	-0,05	0,12	0,15	-0,12	0,49	-0,06	0,18	-0,15	-0,17	1			
U	-0,16	0,09	0,71	0,52	-0,05	-0,03	0,65	-0,18	-0,02	-0,22	0,36	-0,28	0,33	-0,69	0,58	0,37	-0,33	1		
Zn	0,17	-0,17	0,33	0,28	-0,13	0,34	0,27	0,03	0,34	0,09	0,28	0,06	0,48	-0,38	0,39	0,26	0,13	0,43	1	

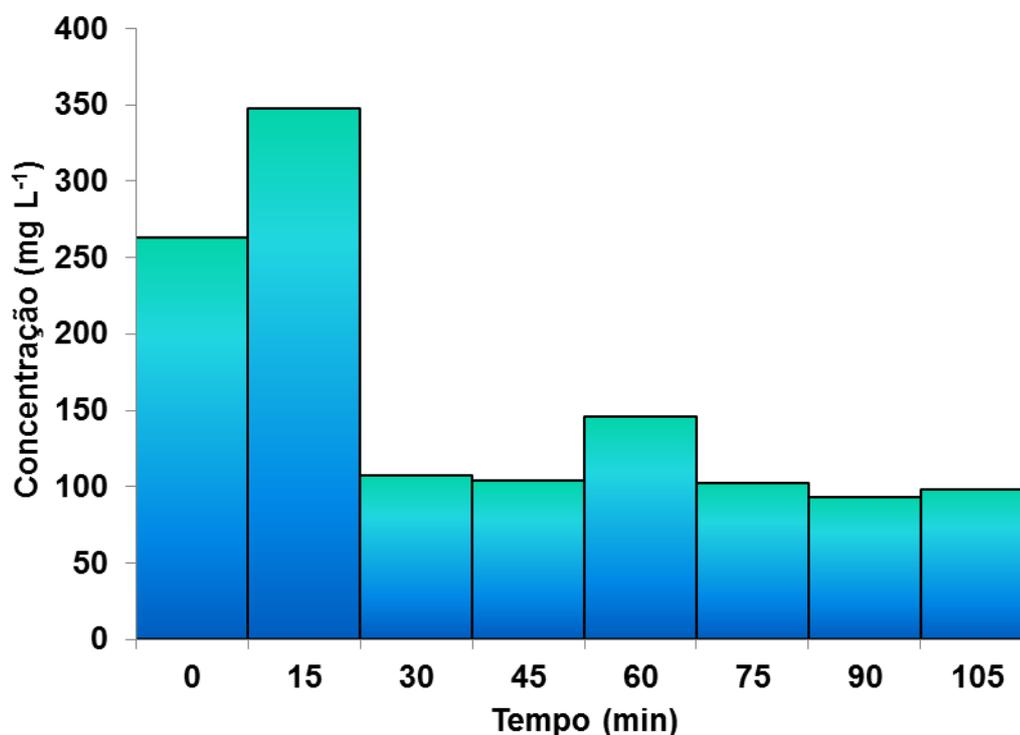
Valores destacados indicam correlações significativas em nível de 95% de confiança.

Fonte: O Autor.

4.3 Sedimentos em suspensão

Na Figura 26 estão ilustradas as concentrações de sedimentos em suspensão para cada amostra coletada próxima ao manguezal Parque Memorial Arcoverde. A concentração média do particulado sólido do Rio Beberibe de 157 mg L^{-1} foi superior à média de ecossistemas estuarinos australianos (117 mg L^{-1}) estudados por Adame et al. (2010). A segunda amostra com tempo de 15 min foi a que apresentou maior concentração de particulado em suspensão (347 mg L^{-1}). Interessante ressaltar que após 30 minutos de coleta, as concentrações dos sedimentos em suspensão estabilizaram-se em cerca de 100 mg L^{-1} .

Figura 26 – Concentração total de sedimentos em suspensão (mg L^{-1}) do Rio Beberibe quantificados ao longo de 105 minutos.



Fonte: O autor.

4.3.1 Elementos químicos nos sedimentos em suspensão

Os resultados da composição química dos sedimentos em suspensão foram obtidos a partir da aplicação de EDXRF para a quantificação de Al, Br, Ca, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn. Os elementos químicos foram agrupados de acordo com a concentração para facilitar a visualização das diferenças conforme o tempo de amostragem.

4.3.1.1 Mn, Pb, Sr e Zn

Ao observar-se a Tabela 15, nota-se que a variabilidade das concentrações de Zn determinada nos sedimentos em suspensão foi elevada com 33% de coeficiente de variação, principalmente ao considerar o curto intervalo de tempo da amostragem (105 minutos). Contudo, a variação de Mn foi altíssima, atingindo 47% com concentração máxima de 676 mg kg^{-1} . Manganês pode ser um dos principais indicadores de impacto antropogênico em

sedimentos em suspensão de rios, porém também pode estar enriquecido em rios limpos (VIERS et al., 2009).

Tabela 15 – Concentrações de Mn, Pb, Sr e Zn (mg kg^{-1}) obtidas por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe (n = 8).

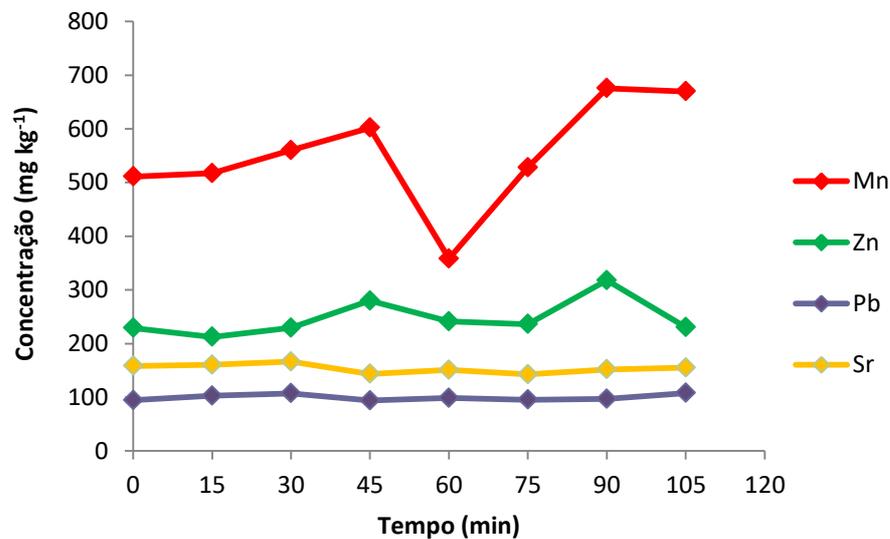
	Mn	Pb	Sr	Zn
Mediana	544	98	153	233
Média	553	100	154	247
Máxima	676	108	166	318
Mínima	358	94	143	212
CV%	47	13	14	33

CV% = coeficiente de variação em porcentagem

Fonte: O autor

A variabilidade das concentrações ao longo de período de coleta pode ser visualizada na Figura 27. Identificou-se que Mn variou principalmente no intervalo de tempo de 45 minutos a 90 minutos, quando há uma queda brusca na sua concentração e atinge o valor mínimo aos 60 minutos e o valor máximo aos 90 minutos. Para os demais elementos químicos, verificou-se homogeneidade durante todo o período de coleta das amostras. Como também há diferença substancial na quantidade de sedimentos em suspensão ao longo do tempo, contudo, após 30 minutos, há estabilização (Figura 27), é possível inferir que uma fonte diferenciada de elementos químicos foi detectada. Já para Zn, dois picos foram identificados referentes às concentrações máximas aos 45 minutos e 90 minutos de coleta. Destacaram-se as concentrações de Zn (Tabela 15), cujos valores obtidos nos sedimentos foram bastante superiores aos encontrados nos solos (Tabela 13).

Figura 27 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Mn, Pb, Sr e Zn em função do tempo de coleta dos sedimentos em suspensão.



Fonte: O autor

4.3.1.2 Al, Fe, Si e Ti

Os elementos químicos Al, Fe, Si e Ti, conforme a Tabela 16, não apresentaram variabilidades significativas quanto às concentrações encontradas nos sedimentos em suspensão. Destacou-se a baixa variabilidade de Ti para as amostras de sedimentos. Com esses resultados, estimaram-se o aporte de óxidos dos sedimentos em suspensão, cujas maiores contribuições são de óxidos de Al e de Si. Com a pequena contribuição de Fe, é possível dizer que os sedimentos possuem textura silte-argilosa (ARAÚJO et al. 2014) com baixos teores de Fe.

Tabela 16 – Estatística descritiva das concentrações (mg kg^{-1}) de Al, Fe, Si e Ti e óxidos determinadas nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe ($n = 8$) por EDXRF.

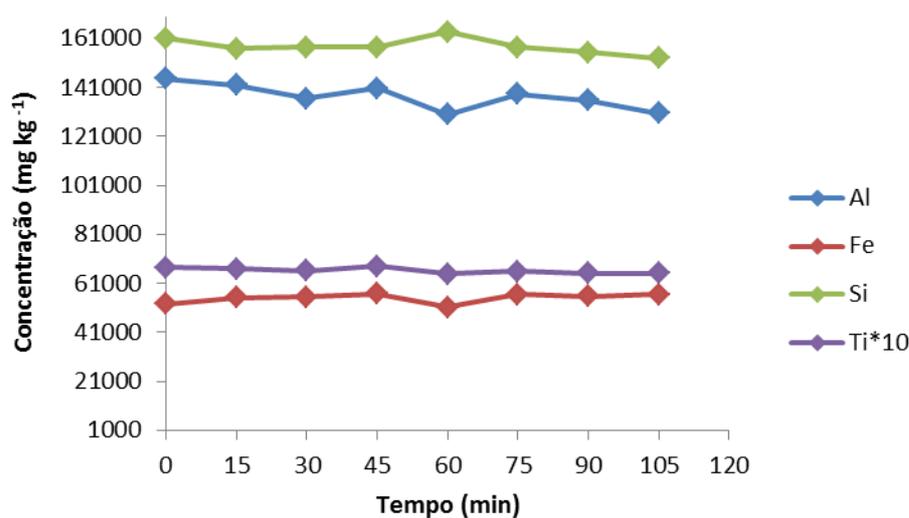
	Al	Fe	Si	Ti
Mediana	137000	55700	157000	6600
Média	137000	55100	158000	6600
Máxima	144000	56700	163000	6800
Mínima	130000	51200	153000	6500
CV%*	10	10	6	4
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2
Média	25,9%	7,9%	33,8%	1,1%

CV% = coeficiente de variação em porcentagem.

Fonte: O autor

Na Figura 28, as concentrações de Al e Fe diminuíram no intervalo temporal de 45 minutos a 60 minutos. Como as concentrações de Si aumentaram para o mesmo período de tempo, assume-se que a textura dos sedimentos mudou nesse intervalo de tempo. Vale ressaltar que também houve diminuição drástica de Mn nesse intervalo de tempo (Figura 27).

Figura 28 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Al, Fe, Si e Ti em função do tempo.



Fonte: O autor

4.3.1.3 Br e Ni

Diferentemente dos elementos químicos anteriores, Br e Ni variaram consideravelmente no período de 105 minutos de amostragem como mostra a Tabela 17. Com 29% de variação, Br atingiu a concentração máxima de 37 mg kg^{-1} .

Tabela 17 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Br e Ni determinada por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe por EDXRF.

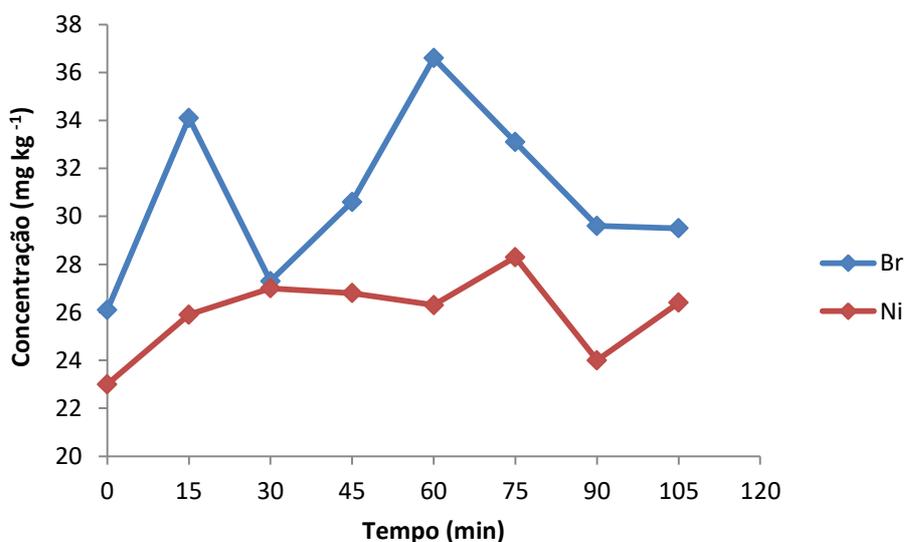
	Br	Ni
Mediana	30	26
Média	31	26
Máxima	37	28
Mínima	26	23
CV%	29	19

CV% =coeficiente de variação em porcentagem.

Fonte: O autor.

Na Figura 29, ficaram evidentes, no intervalo de tempo de 30-45 minutos, acréscimos nas concentrações de Br. Contudo, Br teve outro pico anteriormente registrado aos 15 minutos de coleta. Já para Ni, o decréscimo na concentração foi alcançado aos 90 minutos. Foi clara a diferenciação para as concentrações dos elementos químicos determinadas nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe.

Figura 29 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Br e Ni em função do tempo.



Fonte: O autor

4.3.1.4 Ca e K

Os resultados das concentrações de Ca e K estão na Tabela 18. Variabilidades moderadas foram encontradas para os elementos químicos em questão. De fato, as maiores variações foram encontradas para Ca, K, Mn e Zn, elementos químicos de grande importância para agricultura e indústria.

Tabela 18 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Ca e K quantificadas por EDXRF nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe (n = 8).

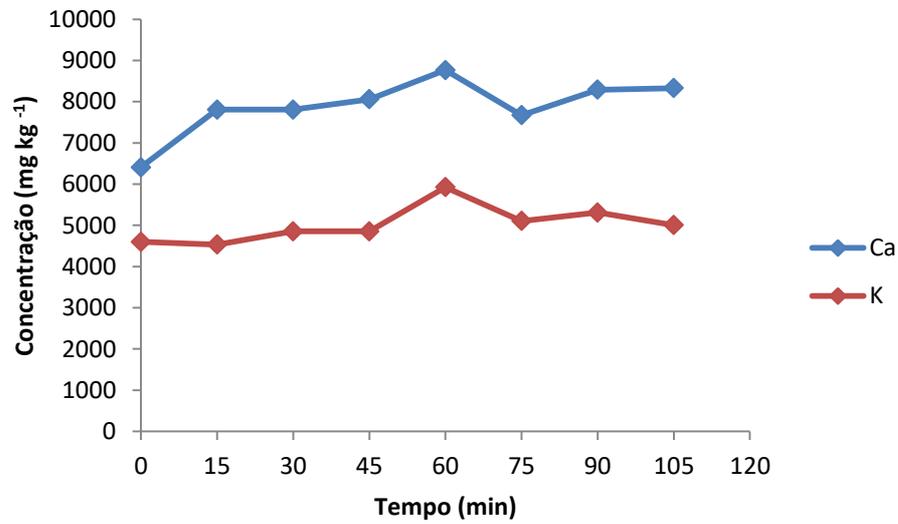
	Ca	K
Mediana	7930	4930
Média	7890	5020
Máxima	8770	5920
Mínima	6400	4530
CV%	27	23

CV% =coeficiente de variação em porcentagem.

Fonte: O autor.

A Figura 30 mostra o comportamento de Ca e K nos sedimentos em suspensão coletados no período de 105 minutos. A semelhança entre Ca e K é indiscutível com acréscimo das concentrações no intervalo entre 45 e 70 minutos.

Figura 30 – Concentrações (mg kg^{-1}) de Ca e K em função do tempo de coleta.



Fonte: O autor

4.3.2 Correlação entre elementos químicos

Para os sedimentos em suspensão, considerando que a dependência temporal das concentrações ocorreu para alguns elementos químicos, matriz de correlação de Pearson também foi obtida como mostra a Tabela 19. As correlações significativas em nível de 95% de confiança ocorreram para Al e Ti ($r = 0,9$), Fe e Mn ($r = 0,8$) e entre Ca e K ($r = 0,7$). As correlações negativas entre Mn, Fe e Si indicaram fontes diferenciadas de sedimentos em suspensão com relação às argilas (Mn e Fe) e às areias (Si). Diferentemente dos solos do manguezal Parque Memorial Arcoverde, as correlações significativas entre os elementos químicos foram menos frequentes, indicando a complexidade da matriz de sedimentos em suspensão com relação às fontes de elementos químicos. Pelos resultados obtidos, percebe-se que há condições diferenciadas para o desenvolvimento dos solos de manguezais devido a agentes químicos, físicos e biológicos (VIERS et al., 2009).

Tabela 19 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos determinados em sedimentos em suspensão do Parque Memorial

Arcoverde.

	Al	Br	Ca	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Si	Sr	Ti	Zn
Al	1,0											
Br	-0,4	1,0										
Ca	-0,8	0,6	1,0									
Fe	0,1	-0,2	0,1	1,0								
K	-0,8	0,6	0,7	-0,4	1,0							
Mn	0,0	-0,6	0,0	0,8	-0,4	1,0						
Ni	-0,3	0,5	0,4	0,4	0,2	-0,1	1,0					
Pb	-0,5	-0,1	0,3	0,2	-0,1	0,2	0,3	1,0				
Si	0,1	0,3	-0,2	-0,9	0,4	-0,9	-0,2	-0,4	1,0			
Sr	0,1	-0,4	-0,3	-0,2	-0,4	0,0	-0,3	0,7	0,0	1,0		
Ti	0,9	-0,3	-0,6	0,1	-0,7	0,0	-0,1	-0,4	0,1	0,0	1,0	
Zn	-0,1	-0,1	0,3	0,2	0,3	0,5	-0,3	-0,5	-0,2	-0,5	-0,1	1,0

*Valores destacados indicam correlações significativas em nível de 95% de confiança.

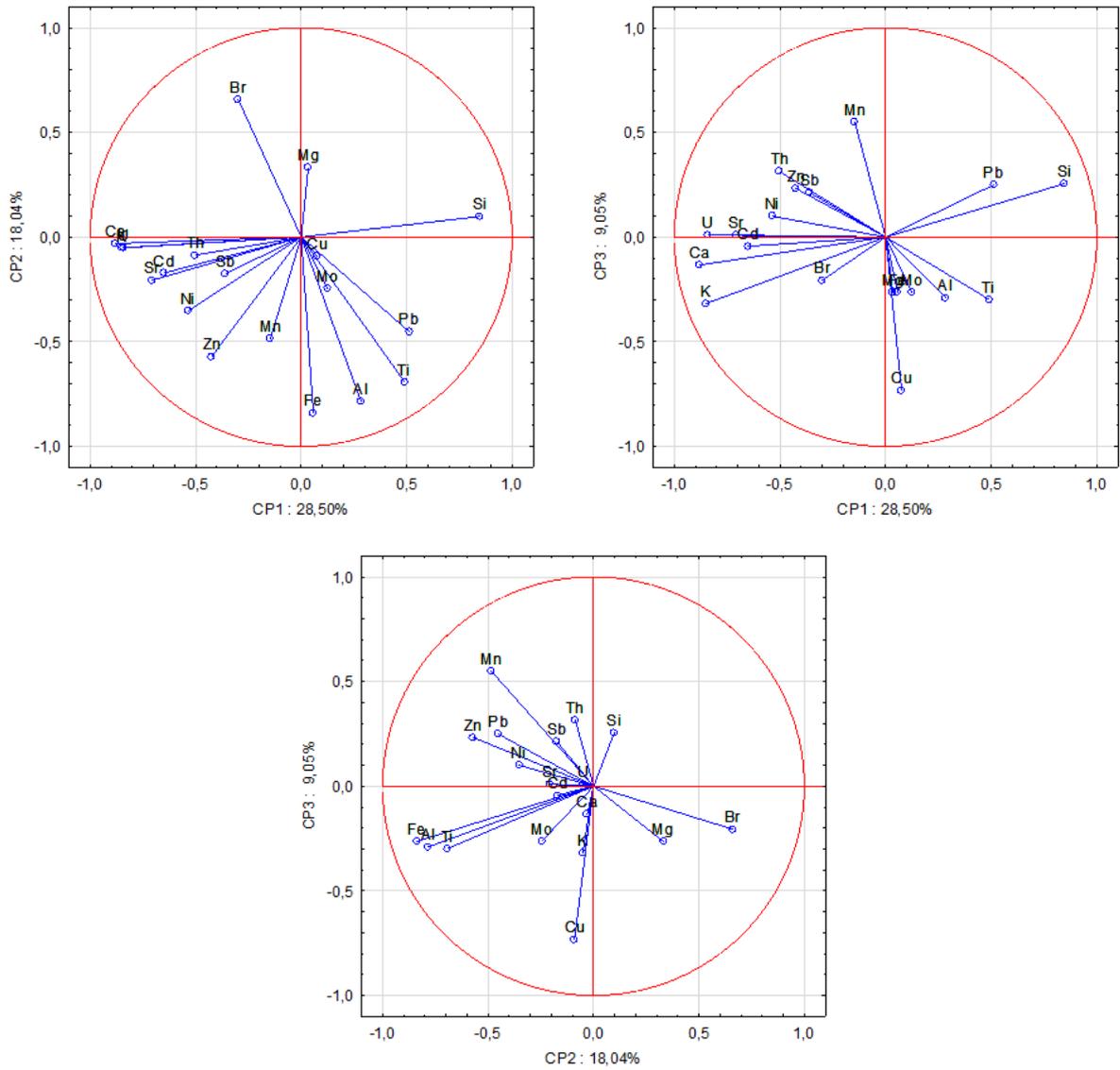
Fonte: O autor.

4.4 Análise por componentes principais - PCA

Para uma análise mais detalhada das correlações entre os elementos químicos nas matrizes estudadas, foi realizada a análise por componentes principais para os resultados de solos e de sedimentos em suspensão. Para os solos, três componentes (CP1, CP2 e CP3) explicaram 55,8% da variância total, enquanto que, para os sedimentos em suspensão, foram considerados três fatores (CP1, CP2 e CP3), explicando 79,1% da variância total.

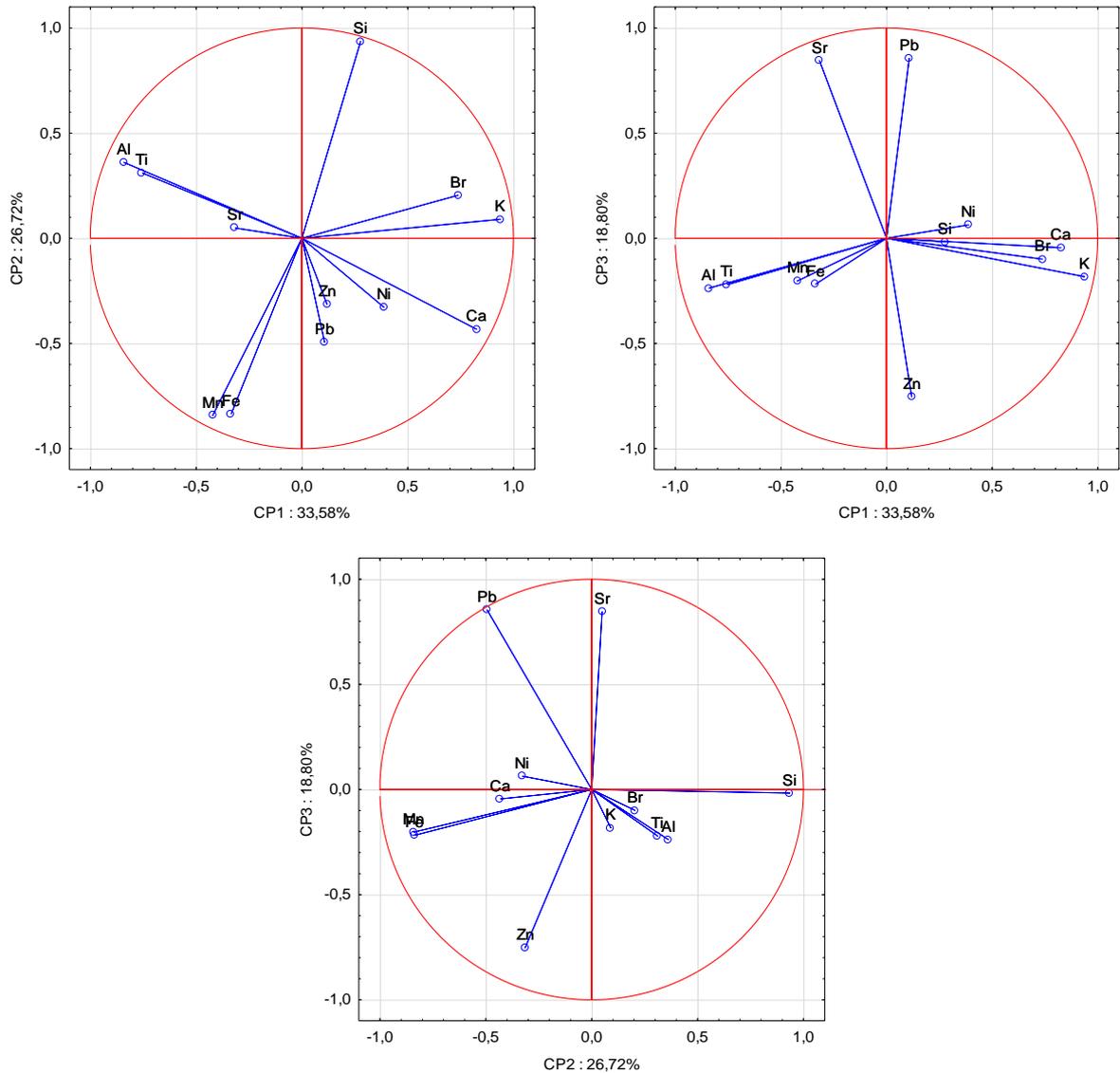
As Figuras 31 e 32 apresentam os resultados da PCA para as variáveis estudadas nos solos e nos sedimentos em suspensão, respectivamente. Evidenciaram-se a formação de três grupos principais formados por Pb, Ti, Al e Fe (Grupo 1), Ca, K, Cd e Sr (Grupo 2) e Ni, Sb, Th e Zn (Grupo 3) de acordo com os resultados da PCA para os dados dos solos (Figura 31). Para os sedimentos em suspensão, os grupos formados pela PCA foram Al e Ti (Grupo 1), Fe e Mn (Grupo 2), Ca, Br e K (Grupo 3) como mostra a Figura 32. Os resultados também indicaram que Pb e Zn comportaram-se diferentemente dos demais elementos químicos quantificados nas amostras de solos e de sedimentos em suspensão.

Figura 31 – Componentes principais para os solos do Rio Beberibe.



Fonte: O autor.

Figura 32 – Componentes principais para sedimentos em suspensão do Rio Beberibe.



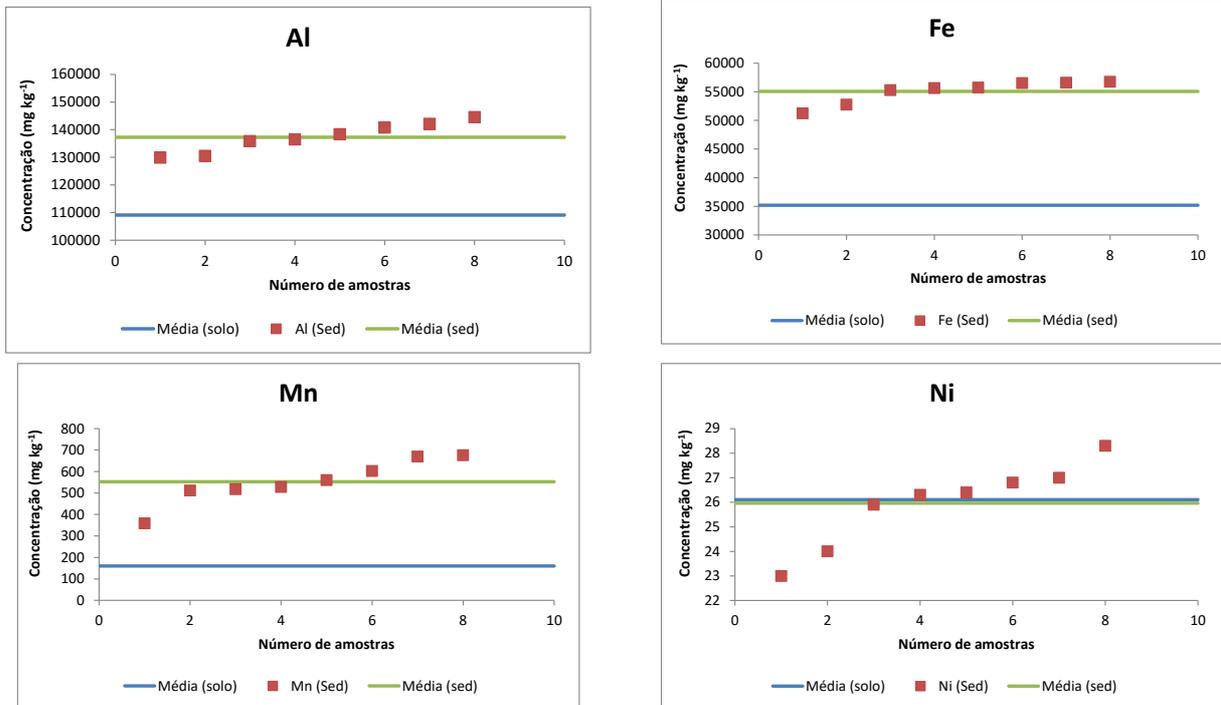
Fonte: O autor.

Pela composição característica dos solos de manguezais, influência fluvial e das marés, evidencia-se a importância do estudo comparativo entre solos e sedimentos em suspensão em regiões próximas para investigar a origem de contaminantes no ecossistema. Para esta comparação, as amostras foram classificadas em ordem crescente de acordo com as concentrações dos elementos químicos para melhor interpretação. Foram também consideradas as concentrações médias dos elementos químicos das amostras de solos e as de sedimentos em suspensão.

De acordo com a Figura 33, as concentrações de Al, Fe e Mn nos sedimentos em suspensão foram bastante superiores às encontradas nos solos. Os resultados de Ni

foram relevantes por sua heterogeneidade para os sedimentos em suspensão, contudo os valores médios foram muito próximos (em torno de 26 mg kg^{-1}).

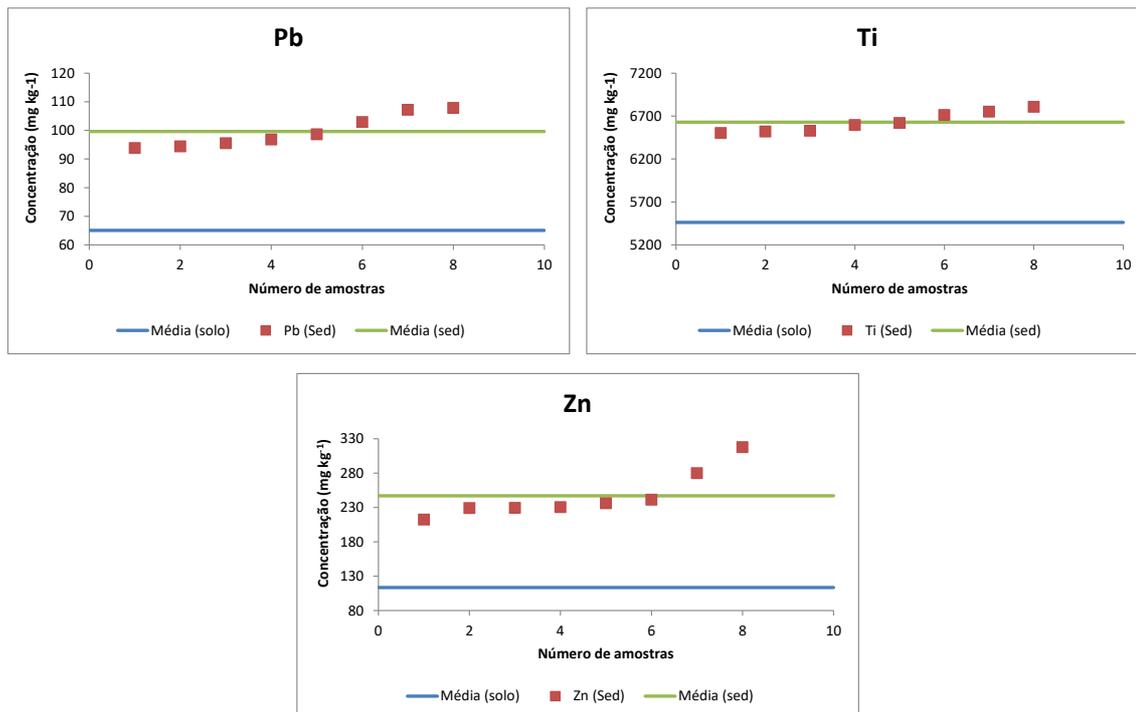
Figura 33 – Comparação das concentrações médias de Al, Fe, Mn e Ni em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.



Fonte: O autor.

Na Figura 34, as concentrações dos elementos químicos Pb, Ti e Zn foram superiores nos sedimentos em suspensão. As menores variabilidades foram observadas para Pb e Ti, entretanto, as concentrações de Zn variaram substancialmente de acordo com os resultados obtidos.

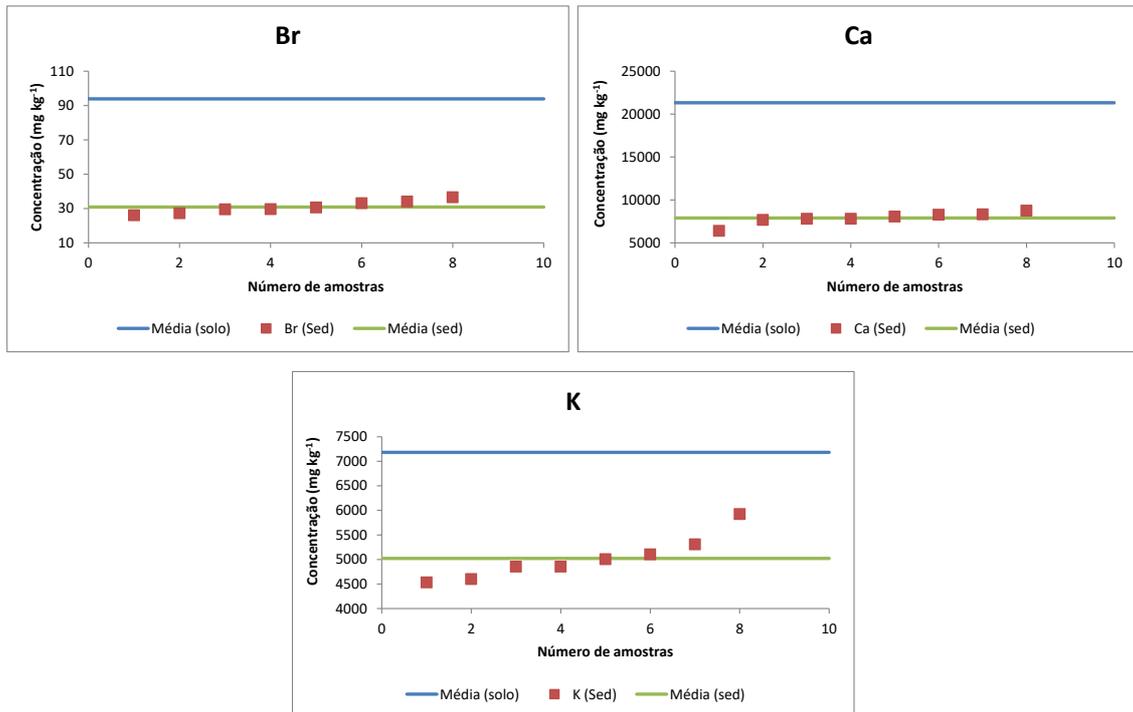
Figura 34 – Comparação das concentrações médias de Pb, Ti e Zn em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.



Fonte: O autor.

Para Br, Ca e K, as concentrações obtidas nos sedimentos em suspensão foram inferiores àquelas dos solos (Figura 35), provavelmente processos biológicos devem estar favorecendo o aumento das concentrações desses elementos químicos nos solos por meio de ciclagem para Ca e K. Na Mata Atlântica do Estado de São Paulo, algumas espécies acumularam Br em suas folhas, embora não se tenha indícios de função biológica desse elemento químico (FRANÇA, 2006).

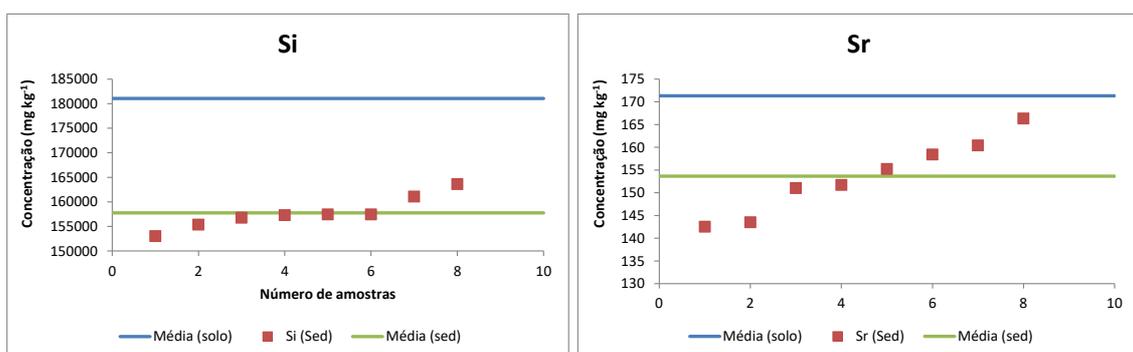
Figura 35 – Comparação das concentrações médias de Br, Ca e K em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.



Fonte: O autor.

Assim como aconteceu para Br, Ca e K, concentrações dos elementos químicos Si e Sr em sedimentos em suspensão foram inferiores às do solo (Figura 36). Similarmente ao K e Ca, Si e Sr provavelmente estão sendo ciclados no sistema biológico (FRANÇA et al., 2010), proporcionando maiores concentrações no solo do que nos sedimentos em suspensão. Fósforo é um elemento químico com ciclo diferenciado, contudo as concentrações desse elemento químico foram parecidas para os compartimentos estudados (Figura 36).

Figura 36 – Comparação das concentrações médias de Si e Sr em sedimentos em suspensão com as médias obtidas nas amostras de solo.



Fonte: O autor.

4.5 Monitoração ambiental

Comparando-se os resultados dos sedimentos em suspensão com demais dados da literatura (Tabela 20), observou-se que as concentrações de Br, Ca, Fe, Sr e Zn dos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe foram inferiores àsquelas obtidas por França et al. (2010) para o Rio Piracicaba, Estado de São Paulo, Brasil. É possível assumir, para essa comparação, que os usos das bacias hidrográficas sejam parecidas, contudo, a área da Bacia do Rio Piracicaba é cerca de 144 vezes maior. Outro fator relevante para essa comparação é o fato de que, para o Rio Piracicaba, foram coletados sedimentos em suspensão em diversos locais na região urbana, enquanto no Rio Beberibe, foram coletadas diversas amostras em um único local.

Tabela 20 – Comparação entre as frações de massa obtidas (mg kg^{-1}) do Rio Beberibe e do Rio Piracicaba em sedimentos em suspensão.

	Br	Ca	Fe	K	Sr	Zn
Rio Beberibe						
Mediana	30	7.900	55.700	4.900	153	233
Mínima	26	6.400	51.200	4.500	143	212
Máxima	37	8.800	56.700	5.900	166	318
<i>DP</i>	4	698	2.001	444	8	35
N	8	8	8	8	8	8
Rio Piracicaba						
Mediana	62	15.000	63.500	4.700	196	380
Mínima	35,7	10.800	41.300	2.100	76	173
Máxima	73,4	23.200	229.000	6.700	266	1.350
N	10	10	10	10	10	10

Fonte: França et al. (2010).

A comparação dos resultados dos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe com o Rio Ipojuca, Estado de Pernambuco, está apresentada na Tabela 21. As concentrações medianas de Fe e Zn foram mais elevadas para os resultados do Rio Beberibe. Contudo as concentrações de Pb foram maiores no Rio Ipojuca, atingindo 682 mg kg^{-1} (SILVA et al., 2015).

Tabela 21 – Comparação entre as concentrações obtidas (mg kg^{-1}) dos sedimentos em suspensão no baixo curso dos Rios Beberibe e Ipojuca.

Rio		Fe	Mn	Pb	Zn
Beberibe	Mediana	55.700	544	98	233
	Mínima	51.200	358	94	212
	Máxima	56.700	676	108	318
	<i>DP</i>	<i>2.000</i>	<i>102</i>	<i>6</i>	<i>35</i>
	n	8	8	8	8
Ipojuca	Mediana	31.300	765	298	214
	Mínima	10.400	201	4	39
	Máxima	39.800	1050	682	534
	<i>DP</i>	<i>10.000</i>	<i>269</i>	<i>225</i>	<i>173</i>
	n	12	12	12	12

Fonte: Silva et al. (2015).

Os valores médios das concentrações dos elementos químicos Al, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn quantificados nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe foram também comparados com as respectivas concentrações dos mesmos elementos químicos quantificadas nos rios do mundo (Tabela 22). Os elementos químicos Al, Pb e Zn apresentaram concentrações superiores às respectivas médias mundiais. A similaridade entre as composições químicas ocorreu para as médias da América do Sul, África e Ásia (China). Já as concentrações de K nos sedimentos do Rio Beberibe foram bastante menores quando comparadas às médias dos demais rios dos continentes.

Ainda de acordo com a Tabela 22, as concentrações de Mg obtidas apresentaram-se significativamente inferiores às médias mundiais encontradas na literatura. Fe e Sr mantiveram-se dentro do intervalo médio dos dados mundiais, assemelhando-se às médias da América do Sul e Europa, respectivamente. Entretanto, a escassez de trabalhos em áreas de preservação ambiental não permite uma análise precisa das condições do ambiente (VIERS et al., 2009). Apesar da concentração de Ni apresentar-se baixa, comparada à maioria dos dados da literatura apresentados, o valor obtido pode indicar uma possível contaminação do ambiente, visto que esta média é bastante superior ao encontrado na literatura para área de preservação ambiental (TAM; WONG, 2000).

Tabela 22 - Comparação das frações de massa (mg kg⁻¹) de alguns elementos químicos quantificados nos sedimentos em suspensão do Rio Beberibe com dados mundiais.

Local	Al	Fe	K	Mg	Mn	Referência
Rio Beberibe (Recife - Brasil) **	129.000	55.000	5.000	3.500	553	Este estudo
América do Sul *	91.000	52.900	17.000	5.000	700	Viers et al. (2009)
América do Norte *	83.000	45.000	18.000	11.000	1.430	
Ásia * (Rússia)	71.000	78.800	19.000	17.000	5.800	
Ásia * (China)	95.000	46.000	25.000	11.000	970	
África *	113.000	75.000	9.000	9.000	1.500	
Europa *	61.000	43.000	18.000	13.000	1.900	
Mar Vermelho *	-	-	-	-	62±296	El-Said; Youssef (2013)
Hong Kong ^b	-	-	-	-	96	Tam; Wong (2000)
Estuário Medway, Reino Unido	-	30.300	-	-	315	Spencer (2002)
Estuário Tapti, Índia	-	67.900	-	-	-	Shah et al. (2013)
Estuário Zuari, Índia	-	82.300	-	-	3.000	Dessai et al. (2009)
Baía de Punta Mala, Panamá ^a	-	-	-	-	295	Defew et al. (2005)
Local	Ni	Pb	Sr	Zn	Referência	
Rio Beberibe (Recife - Brasil) **	26	100	153	248	Este estudo	
América do Sul *	46	76	184	184	Viers et al. (2009)	
América do Norte *	50	22	204	137		
Ásia * (Rússia)	123	35	228	300		
Ásia * (China)	68	64	126	145		
África *	78	46	94	130		
Europa *	66	71	148	346		
Mar Vermelho *	28±12	19±13	-	-	El-Said; Youssef (2013)	
Hong Kong ^b	2,9	31,2	-	-	Tam; Wong (2000)	
Estuário Medway, Reino Unido	-	-	-	88	Spencer (2002)	
Estuário do Rio Sena	-	-	-	200	Hamzeh et al. (2013)	
Estuário Tapti, Índia	-	-	-	144	Shah et al. (2013)	
Estuário Zuari, Índia	-	-	-	87	Dessai et al. (2009)	
Baía de Punta Mala, Panamá ^a	27,3	78,2	-	-	Defew et al. (2005)	

* Média

** Mediana

^a Área de impacto antrópico

^b Documentados como manguezais preservados

Fonte: O autor

De qualquer modo, é evidente a necessidade de maiores esforços para a caracterização de sedimentos em suspensão dos rios brasileiros, principalmente em ambiente urbano. Ressalta-se que, embora sejam as mesmas matrizes, os sedimentos em suspensão são reflexos de influências antropogênicas, o que justifica a diferença entre as composições químicas.

5. CONCLUSÕES

A partir deste trabalho, utilizando-se de dados da concentração de elementos químicos de solos e sedimentos em suspensão para a monitoração da qualidade ambiental de manguezais, conclui-se que:

- a variabilidade ambiental de elementos químicos foi considerada interessante para o emprego dos sedimentos em suspensão para a detecção de impactos ambientais, especialmente na escala temporal;
- os sedimentos em suspensão contribuem de maneira diferenciada para a concentração dos elementos químicos nos solos de manguezais;
- a monitoração ambiental no Rio Beberibe por meio de sedimentos em suspensão e solos podem ajudar o entendimento da ciclagem de Zn nos ecossistemas de mangue;
- com base nas concentrações dos elementos químicos encontrados neste trabalho, pode-se afirmar que a monitoração ambiental com solos e sedimentos em suspensão no manguezal do Parque Memorial Arcoverde foi eficaz e deve ser realizada continuamente para a garantia de qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos;
- a necessidade de estudos sobre a composição química de sedimentos em suspensão é evidente principalmente para ambientes urbanos.

REFERÊNCIAS

ADAME, M. F.; NEIL, D.; WRIGHT, S. F.; LOVELOCK, C. E. Sedimentation within and among mangrove forests along a gradient of geomorphological settings. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 86, p. 21-30, 2010.

AGÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CPRH. **Instrução Normativa CPRH nº 007/2014. Estabelece os valores de referência da qualidade ambiental do solo (VRQ) do estado de Pernambuco**. Recife, 2014.

AGÊNCIA PERNAMBUCANA DE ÁGUAS E CLIMA. **Informe climático de Outubro de 2014**. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br>. Acesso em: 27/07/2016.

AGÊNCIA PERNAMBUCANA DE ÁGUAS E CLIMA. **Informe climático de Junho de 2015**. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br>. Acesso em: 27/07/2016.

AGUIAR NETO, A. B.; FREIRE, G. S. S.; GOMES, D. F.; GOUVEIA, S. T. Distribuição geoquímica de metais pesados em sedimentos de manguezais de Icapuí – CE. In: 4º Congresso Brasileiro em P&D em Petróleo e Gás (PDPETRO), 2007, Campinas. **Anais... CD-ROM**.

ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.12, p.1441-1453, 1993.

ALVES, R. R. N.; ROSA, I. L. Zootherapeutic practices among fishing communities in North and Northeast Brazil: A comparison. **Journal of Ethnopharmacology** v. 111, p. 82-103, 2007.

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

ANTIZAR-LADISLAO, B.; SARKAR, S. K.; ANDERSON, P.; PESHKUR, T.; BHATTACHARYA, B. D.; CHATTERJEE, M.; SATPATHY, K. K.; Baseline of butyltin contamination in sediments of Sundarban mangrove wetland and adjacent coastal regions, India. **Ecotoxicology**, v. 20, p. 1975-1983, 2011.

BARBOSA, F. G. **Estrutura e análise espaço temporal da vegetação do manguezal do Pina, Recife-PE: subsídios para manejo, monitoramento e conservação**. Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado) Geografia. Recife, 2010, 89 p.

BERG, T.; ROYSET, O.; STEINNES, E.; VADSET, M. Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. **Environmental Pollution**, v. 88, p. 67-77, 1995.

BIRCH, G. F.; CRUICKSHANK, B.; DAVIS, B. Modelling nutrient loads to Sydney estuary (Australia). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 167, p. 333-348, 2010.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta de resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n.18, p. 58-67, 2005.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE – CPRH. **Instrução normativa CPRH n°007/20104**. Diário Oficial do Estado de Pernambuco. Recife, PE, 31 dez. 2014. p.13.

BREEMEN, N. V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer, 1998. 376 p.

BROWER, P. **Theory of EDXRF: Getting acquainted with the principles**. PANalytical BV, Netherlands, 2010. 62 p.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 255 p.

CAMPOS, H. L. O Rio Beberibe e sua importância para o abastecimento de água da Região Metropolitana do Recife – RMR: uma perspectiva histórica. **Clio - Série Revista de Pesquisa Histórica**, n. 26.1, p. 238-256, 2010.

CANTLE, J. E. **Atomic Absorption Spectrometry**. Amsterdam: Elsevier, 1982. 448p.

CEBIMAR - CENTRO DE BIOLOGIA MARINHA. **O manguezal e a sua fauna**. Disponível em: <<http://noticias.cebimar.usp.br/artigos/76-o-manguezal-e-a-sua-fauna>>. Acesso em: 08 jul. 2015.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Propostas para estudo dos recursos de marismas e manguezais**. Relatório do Instituto de Oceanografia, São Paulo: UFSP, n. 10, 1981.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. San Juan, Rostlac, 1983. 109 p.

CLAPERÀ, R. S. **Energy Dispersive X-Ray Fluorescence: Measuring Elements in Solid and Liquid Matrices**. Final Degree Project (Enginyeria Tèc. Ind. Química Industrial). Universitat de Girona – Escola Politècnica Superior. 2006, 76 p.

CLARK, J. **Coastal Zone Management Handbook**. New York: Lewis Publisher/CRC Press. 1996, 694 p.

CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H. **Ecosistemas marinhos: recifes, praias e manguezais**. EDUFAL, 2005, 55 p.

CUNHA, A.; GUIMARÃES, A. Biologia reprodutiva dos teleósteos no manguezal Chico Science, Olinda-PE. In: **Mangrove 2000**, Recife. Livro de Resumos, p. 65, 2000.

DATE, A. R.; GRAY, A.L. **Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Blackie & Son Ltd., London, 1989. 254 p.

DAVIES, O. A.; ALLISON, M. E.; UYI, H. S. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus varradula*) from the Elechi Creek, Niger Delta. **African Journal of Biotechnology**, v. 5, p. 968-973, 2006.

DEFEW, L. H.; MAIR, J. M.; GUZMAN, H. M. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 547–552, 2005.

DESSAI, D. V. G.; NAYAK, G. N.; BASAVAIHAH, N. Grain size, geochemistry, magnetic susceptibility: Proxies in identifying sources and factors controlling distribution of metals in a tropical estuary, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, p. 307–318, 2009.

DIAS, T. L. P. **Os Peixes, a Pesca e os Pescadores da Reserva de Desenvolvimento Sustentável Ponta do Tubarão (Macau-Guamaré/RN), Brasil**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, Brasil. 2006. 162 p.

ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds). **Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 3ed, 2012. disponível em: <<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>>. Acesso em 01 de Junho de 2016.

EL-SAID, G. F.; YOUSSEF, D. H. Ecotoxicological impact assessment of some heavy metals and their distribution in some fractions of mangrove sediments from Red Sea, Egypt. **Environmental Monitoring and Assessment**, n. 1, v. 185, p. 393-404, 2013.

ENVIRONMENTAL CANADA. 2009. **Canadian sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update**. Disponível em http://www.ccme.ca/publications/ceqg_rcqe.html. Acesso em: 27 jul 2016.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (Rio de Janeiro, RJ). **Procedimentos Normativos de levantamentos pedológicos**. Brasília: EMBRAPA. 1995. 101 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2ª ed. 2006. 302 p.

FITZPATRICK, R. W.; HICKS, W. S.; BOWMAN, G. M. **East trinity acid sulfate soils part 1: enviromental hazards**. Queensland: CSIRO Land and Water, 1999. 77 p.

FÖRSTNER, U. Contaminated sediments. In: **Lecture Notes in Earth Sciences**. Bhattacharji, S; Friedman, G. M.; Neugebauer, H. J.; Seilacher, A. (Eds). Springer-Verlag. Berlin. 21, 1989, 157 p.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado). Ecologia Aplicada, 2006, 380p.

FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; CAVALCA, I. P. O.; FONSECA, F. Y.; CAMILLI, L.; RODRIGUES, V. S.; BARDINI JUNIOR,; FERREIRA, C.; J. R.; BACCHI, M. A. Characterizing suspended sediments from the Piracicaba River Basin by means of k_0 -INAA. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 622, p. 479-483, 2010.

FREITAS, P. C.; CARVALHO, R. M.; SILVA, J. S. A.; PRADO, T.; DUARTE, E. R.; FRESCURA, V. L. A.; CHAVES, E. S. Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, p. 570-574, 2015.

GOMES, F. H. **Caracterização de Solos de Manguezais e de Restinga no Município de Ilhéus – Bahia**. Dissertação (Mestrado). UFV, 2002. 96 p.

HAMZEH, M.; OUDDANE, B.; EL-DAYE, M.; HALWANI, J. Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine river estuary (docks basin). **Environmental Technology**, v. 34, p. 1107–1116, 2013.

HOGART, P. J. **The biology of mangroves**. New York: Oxford University Press, 1999. 218 p.

HOROWITZ, A. J. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. **Science of the Total Environment**. v. 400, p. 315-343, 2008.

HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCHE, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L.; TAYLOR, C. E. Inductively Coupled Argon Plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, **Analytical Chemistry**, v.52, p. 2283 - 2289, 1980.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. ISO 13528 **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Geneva: ISO, 2005. 66p.

IOWA STATE UNIVERSITY. **ICP-MS**. Disponível em: <<http://houk.public.iastate.edu/instruments/elementicpms.html>>. Acesso em 22 jul. 2015.

JANSSENS, K.; VINCZE L.; ADAMS, F.; JONES, K. W. Synchrotron radiation induced X-ray micro analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 283, p. 98-119, 1993.

JENNERJAHN, T. C.; ITTEKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. **Naturewissenschaften**, v. 89, p. 22-30, 2002.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p. 378-386, 2004.

KRUG, F. J., NOBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V. Espectrômetro de absorção atômica, Parte 1. **Fundamentos e atomização com chama**. Apostila, Universidade de São Paulo, 2004. 40p.

LAJUNEN, L.H.J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, 241 p.

LANI, J. L. **Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso.** (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Viçosa. UFV, 1998. 169 p.

LECHNER, P.; ECKBAUERA, S.; HARTMANNA, R.; KRISCHB, S.; HAUFFA, D.; RICHTERA, R. SOLTAUB, H.; STRÜDERA, L. Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 377, p. 346-351, 1996.

LEPSCH, I. F.; SAKAI, E.; AMARAL, A. Z. **Levantamento pedológico de reconhecimento semidetalhado da Região do Rio Ribeira do Iguape no estado de São Paulo.** Campinas: SAA;IAC, 1983. Folha SG.23-V-A-IV-2, Escala 1:100.000.

MACHADO, W.; SILVA FILHO, E. V.; OLIVEIRA, R. R.; L. D. LACERDA. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, Sergipe, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 1277-1280, 2002.

MAGALHÃES, M. R. L. **Concentrações naturais de elementos químicos da Classe Insecta do fragment flerestal de Mata Atlântica Reserva Charles Darwin.** Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2015, 81 p.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L.; HIDALGO, M. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. **Analytica Chimica Acta**, v. 549, p. 197-204, 2005.

MARINS, R. V.; FREIRE, G. S. S.; MAIA, L. P.; LIMA, J. P. R.; LACERDA, L. D. Impacts of land-based activities on the Ceará coast, NE Brazil. In: LACERDA, L. D.; KREMER, H. H.; KJERFVE, B.; SALOMONS, W.; MARSHALL-CROSSLAND, J. I.; CROSSLAND, J. C. **South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment–Coastal Sea Interaction and Human Dimensions.** **LOICZ Reports e Studies**, n. 21, p. 92-98, 2002.

MÉLO, J. T. B. **Moluscos terrestres *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea* como biomonitores da qualidade ambiental de manguezais pernambucanos.** Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2014, 81 p.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista de Saúde Pública**, v. 6, p. 370-374, 2002.

NASCIMENTO, G. A.; GALINDO, E. F.; LAPA, T. A. Vulnerabilidade das habitações ribeirinhas às mudanças climáticas na Bacia Hidrográfica do Beberibe. **Seminário Nacional Governança Urbana e Desenvolvimento Metropolitano.** UFRN, Natal - RN, 2010.

NIZOLI, E. C. **Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP).** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2007, 58 p.

OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; ARGÔLO, J. L. Estudo mineralógico do sedimento de manguezal da Baía de Camamu-Ba. **Revista Escola de Minas**, v. 55, p. 147-151, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-446720022000200013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 jul. 2015.

ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 2, p. 65-82, 2007.

PAEM P. A. Manguezal. **Projeto de educação ambiental em sistemas de manguezais**, Recife, v.1, p. 34, 1998. Apostila.

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

PEREIRA FILHO, O.; ALVES, J. R. P. **Conhecendo o manguezal.** Apostila técnica, Grupo Mundo da Lama, Rio de Janeiro. 4ª ed. 10p., 1999.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**, v. 36, n. 4, p. 8604-8609, 2009.

PERKINELMER SCIEX. **Do Things the way you want. NexION 300 ICP-MS**. Disponível em:

<<http://www.drogallega.es/u/ficheros/representaciones/0x6E4F2EDE514911DF92BE9F8C96DD28F4.11.pdf>>. Acesso em 17 jul. 2015.

PERNAMBUCO. **Urbanização da Bacia do Beberibe**. 2008. Disponível em: http://www.chs.ubc.ca/consortia/events/E-20080916/Pernambuco-Urbanizacao_Rio_Beberibe.pdf. Acesso em: 28/07/2016.

RASP, U. **Ambiente e saúde em área de manguezal: o caso de Vila Velha, Itamaracá – PE**. Dissertação (Mestrado). Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, 1999, 107 p.

RSC. Atomic absorption spectrometry. **The Royal Society of Chemistry**. Disponível em: <<http://faculty.rmu.edu/~short/chem3550/chem3550-references/RSC-AA-Leaflet.pdf>>. Acesso em 25 maio 2016.

REDUS, R.; PANTAZIS, T.; PANTAZIS, J.; HUBER, A.; CROSS, B. Benefits of improved resolution for EDXRF. **International Centre for Diffraction Data**, JCPDS, Pennsylvania, United States, p. 135-143, 2009.

RIZZINI, C.; T. **Tratado de fitogeografia do Brasil: aspectos ecológicos, sociológicos e florísticos**. 2 ed. São Paulo: Ambito Cultural, 1997. 747 p.

RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C. M. R. Percepção e educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE. **Investigações em Ensino de Ciências**. v.13, p. 79-93, 2008.

ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A. Resolução CONAMA Nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins? **Revista Analytica**, v. 22, p. 74-85, 2006.

SAENGER, P.; HEGERL, E. J.; DAVIE, J. D. S. Global status os mangrove ecosystems. **Environmentalist**, v.3, p. 1-88, 1983.

SANTOS, M. L. O. **Elementos químicos em invertebrados terrestres como indicadores de qualidade ambiental de áreas urbanas**. Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado), Tecnologias Energéticas e Nucleares, p.1-103, 2016.

SARAVANAKUMAR, A.; RAJKUMAR, M.; SEREBIAH, J. S.; THIVAKARAN, G.A. Seasonal variations in physico-chemical characteristics of water, sediment and soil texture in arid zone mangroves of Kachchh-Gujarat. **Journal of Environmental Biology**, v. 29, p. 725-732, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: Ecosistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995. 64 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; MOLERO, G. C.; SOARES, M. L. G.; ROSA, T. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v.3, p. 561-570, 2000.

SHAH, B. A.; SHAH, A. V.; MISTRY, C. B.; NAVIK, A. J. Assessment of heavy metals in sediments near Hazira industrial zone at Tapti river estuary, Surat, India. **Environmental Earth Sciences**, v. 69, p. 2365–2367, 2013.

SECID, Secretaria das Cidades do Estado de Pernambuco. **Gestão integrada da Bacia Hidrográfica do Rio Beberibe, Pernambuco**. Recife: SECID, 2009.

SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, 378 p.

SHARMA, S. K. **X-ray spectroscopy**. Croatia: Intech, 2012. 290 p.

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; PISCOYA, V. C.; GUERRA, S. M. S. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river from a coastal zone of Brazil. **Environmental science and pollution research**, v. 22, p. 14755-14766, 2015.

SILVA NETO, P. C. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica**. Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2015, 122 p.

SILVÉRIO, P. F. **Participação, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos betônicos em sedimentos**. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. UFSC, 1999, 78 p.

SIRH, **Sistema Integrado de Recursos Hídricos e Energéticos**. Saiba mais sobre o Rio Beberibe. 2012. Disponível em: <http://www.sirh.srh.pe.gov.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=417>. Acesso em: 25 mar. 2015.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thompson, São Paulo, 2006. 1055p.

SOUSA, E. E.; PAIVA, J. D. S.; FRANÇA, E. J.; ALMEIDA, M. E. S.; CANTINHA, R. S.; HAZIN, C. A. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013**, Recife, 2013.1 DVD-ROM.

SOUZA, R. M. **Alterações na paisagem urbana : uma análise morfodinâmica da área do entorno do Manguezal Chico Science, Olinda – PE**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Geografia. UFPE, 2006, 115 p.

SOUZA, R. S.; CAMPOS, H. L. O processo de implantação e execução do Prometrópole em Recife e Olinda (PE). **Revista de Geografia (UFPE)**, v. 27, n. 3, p. 97-113, 2010.

SPENCER, K. L. Spatial variability of metals in the inter-tidal sediments of the Medway estuary, Kent, UK. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 933–944, 2002.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. **Environmental Pollution**, v. 94, n. 3, p. 283-291, 1996.

TAM, N. F. Y.; WONG, W. S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 195–205, 2000.

TERRA, J. SANCHES, R. O.; BUENO, M. I. M. S.; MELQUIADES, F. L. Análise multielementar de solos: uma proposta envolvendo equipamento portátil de fluorescência de raios-X. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, p.207-214, 2014.

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE. **NOAA Assisting UN Spill Response Team in Bangladesh.** [internet]. Disponível em: <<https://usresponserestoration.wordpress.com/2014/12/29/noaa-assisting-un-spill-response-team-in-bangladesh/>>. Acesso em 02 janeiro 2015.

UNEP (United Nations Environment Programme). **Regional Overview of Land-based Sources and Activities Affecting the Coastal and Associated Freshwater Environment in the West and Central African Region.** UNEP/ GPA Co-ordination Office & West and Central Africa Action Plan, Regional Co-ordinating Unit, 1999, 110 p.

VANDERCASTEELE, C; BLOCK, C. B. **Modern Methods for Trace Elements Determination.** Chichester: John Wiley, 1993. 168 p.

VASQUES, R. O.; TONINI, W. C. T.; CUEVAS, J. M.; SANTOS, D. F.; FARIA, T. A.; FALCÃO, F. C.; SIMÕES, D. R.; BATISTA, R. L. G.; COUTO, E. C. G. Utilização das Áreas de Manguezais em Taipús de dentro (Maraú, Sul da Bahia). **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v. 11, p. 155-161, 2011.

VIERS, J.; DUPRÊ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. **Science of the Total Environment**. v. 407, p. 853-868, 2009.

WALSH, G.E. Mangroves: a review. In: REIMOLD, R. J.; QUEEN, W. H. (Eds.). **Ecology of halophytes.** Academic Press, New York, p. 51-174, 1974.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3ª ed., VCH, Weinheim, 1999, 964 p.

WOLF, R. E. What is ICP-MS? ...and more importantly, what can it do? **Research Chemist.** USGS/CR/CICT, March 2005. Disponível em: <http://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/What_is_ICPMS.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2015.

ZENG, Y. W.; WANG, L. X.; DU, J.; YANG, S. M.; WANG, Y. C.; LI, Q. W.; SUN, Z. H.; PU, X. Y.; DU, W. Correlation of mineral elements between milled and brown rice and soils in Yunnan studied by ICP-AES. **Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi**, v.29, n.5, p.1413-1417, 2009.