



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

BETHANIA MARIA SANTOS PONTES

**ESTUDO GEOQUÍMICO E GEOCRONOLÓGICO DOS SEDIMENTOS DO RIO
PARATIBE, PERNAMBUCO**

Recife

2019

BETHANIA MARIA SANTOS PONTES

**ESTUDO GEOQUÍMICO E GEOCRONOLÓGICO DOS SEDIMENTOS DO RIO
PARATIBE, PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Geociências.

Área de Concentração: Geologia
Sedimentar e Ambiental.

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lúcia Maria Mafra Valença.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P814e Pontes, Bethania Maria Santos.
Estudo geoquímico e geocronológico dos sedimentos do Rio Paratibe,
Pernambuco / Bethania Maria Santos Pontes - 2019.
127 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.
Coorientadora: Profa. Dra. Lúcia Maria Mafra Valença.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2019.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Geociências. 2. Rio Paratibe. 3. Geoquímica. 4. Sedimentos. 5.
Elementos químicos. 6. Geocronologia. I. Souza Neto, João Adauto de
(Orientador). II. Valença, Lúcia Maria Mafra (Coorientadora). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-203

BETHANIA MARIA SANTOS PONTES

**ESTUDO GEOQUÍMICO E GEOCRONOLÓGICO DOS SEDIMENTOS DO RIO
PARATIBE, PERNAMBUCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Geociências.

Aprovada em: 18/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Elvis Joacir de França (Examinador Externo)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Dedico à minha família, amigos e todas as pessoas que apoiaram, incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Especialmente a minha mãe que é a principal responsável pelo que hoje me tornei.

AGRADECIMENTOS

Todo trabalho de pesquisa que resultou na elaboração desta tese foi possível devido ao apoio, colaboração e envolvimento de várias pessoas, dentre as quais, particularmente, expresso profunda gratidão:

Ao meu orientador Dr. Sc. João Adauto de Souza Neto pela confiança, profissionalismo, dedicação, apoio, comprometimento, empenho e, sobretudo, pelos seus valiosos ensinamentos. Serei eternamente grata e honrada por ter trabalhado ao lado dessa pessoa excepcional que tanto respeito e admiro.

A minha coorientadora Dr. Sc. Lúcia Maria Mafra Valença que não hesitou em aceitar o convite para participar desse trabalho. Agradeço toda contribuição e disponibilidade irrestrita para qualquer ajuda. Guardarei para sempre a honra da coorientação dessa pessoa forte, respeitada e admirada.

Aos funcionários, professores e coordenação do Programa de Pós-Graduação em Geociências pela disponibilidade e presteza em solucionar as solicitações as quais precisei. Bem como aos ilustres convidados que aceitaram participar como membros da banca examinadora.

Ao Centro Regional de Ciências e Energia Nucleares do Nordeste (CRCN) por permitir a realização das determinações geoquímicas e geocronológicas no Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB). Ao pesquisador e vice-coordenador Dr. Sc. Elvis Joacir de França pelo apoio, sugestões, correções e ideias que colaboraram para a interpretação dos dados. Aos técnicos de laboratório Ana Cláudia de Paiva, Crescêncio Andrade Silva Filho e, em especial, ao Gilberto Nascimento de Arruda que se manteve presente nas etapas de campo e foi responsável pela realização das análises, colaborando fundamentalmente para a execução dos principais objetivos desta tese.

Ao Dr. Roberto Lima Barcellos por conceder o Laboratório de Oceanografia Geológica (LABOGEO/UFPE) para realização da determinação da granulometria, em especial a técnica Luciana Dantas dos Santos por orientar e acompanhar todo o processo. Aos colegas Willian Alexandre Lima de Moura pela colaboração na identificação dos minerais e ao Marcelo da Cunha que participou voluntariamente e se dedicou ao reconhecimento da área de estudo, prestando um apoio de grande importância na etapa inicial da pesquisa.

A Prefeitura da Cidade do Recife por conceder afastamento das minhas atividades, em momentos fundamentais, para que eu pudesse me dedicar integralmente ao doutoramento.

E por fim agradeço aos meus pais, Elson de S. Pontes e Marilene dos S. Pontes, que foram os primeiros apoiadores nas minhas tomadas de decisões, nunca medindo esforços para que eu alcançasse meus objetivos, aos meus irmãos (Cristiane A. S. Pontes, Sérgio dos S. Pontes) e cunhado (Leonardo Azevedo) que sempre estiveram disponíveis e aptos a colaborar em qualquer eventualidade. Enfim sou grata a todos que se envolveram, direta ou indiretamente, e contribuíram para o êxito nesta minha trajetória.

Pirá ty pe ou Paratibe

São os nomes aplicados
Ao “rio das águas claras
E dos peixes prateados”
Expressões que do tupi
Vieram, conforme eu li
Em textos me apresentados.
Mas é dos tempos passados
Água assim tão cristalina
Porque a poluição
Com sua força ferina
Lhe golpeia tão feroz
Agride de forma atroz
Qual raio da silibrina.

É no Riacho da Mina
Que se dá sua nascente
Com o Riacho do Boi
Se encontra mais a frente
Vira então o Paratibe
Deixando Camaragibe
Segue seu curso indolente.

No entanto, infelizmente
O tal curso é um calvário
Vai se enchendo de dejetos
Da nascente ao estuário
Se poluído não fosse
Ao juntar-se com o Rio Doce
Seria extraordinário.
(HONÓRIO, 2009)

“Muito improvável existir quem seja mais indicado para falar sobre rios desse jeito apaixonado, do que alguém que tem Pontes em seu nome, desde que foi batizado”.
(HONÓRIO, 2009).

RESUMO

Um estudo geoquímico e geocronológico foi realizado nos sedimentos de fundo e de testemunhos do Rio Paratibe e seu sistema estuarino, através da obtenção da concentração de elementos químicos (Al, Fe, Mn, As, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni e Cd), com o objetivo de apresentar suas condições ambientais recentes e por um período de até 150 anos no passado. A geocronologia determinada pelo método do ^{210}Pb estimou a idade dos sedimentos dos três testemunhos e indicou que ao passar de cada 10 anos ocorre a deposição de 3 cm de sedimentos no sistema estuarino do Rio Paratibe. Os dados avaliados nos sedimentos de fundo demonstraram comprometimento do rio a leste da rodovia BR-101 onde as concentrações, na fração considerada como potencialmente biodisponível, de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn se inseriram em intervalos de efeito adverso do CONAMA; CCME e USEPA (Cd 0,6-9,6 mg.kg^{-1} ; Cu 18,7-270 mg.kg^{-1} ; Ni 15,9-51,6 mg.kg^{-1} ; Pb 30,2-218 mg.kg^{-1} ; Zn 123-410 mg.kg^{-1}). Análises estatísticas aplicadas aos sedimentos apontou para dois ambientes principais em que o rio está inserido, indicando interferências antrópicas notoriamente no médio e baixo curso do Rio Paratibe, cerca de 8 km de distância do oceano. Nos sedimentos de testemunhos as concentrações de Cu (27,7; 31,1 e 32,9 mg.kg^{-1}) e Zn (444 mg.kg^{-1}) consideradas anômalas (que apresentaram cerca de duas vezes o valor da média do perfil sedimentar), permitiram relacionar às atividades humanas desenvolvidas (industrial e mineração, além do crescimento populacional) ao longo dos anos, devido as variações nas concentrações dos elementos químicos coincidirem com o desenvolvimento da atividade industrial e a implantação da mineração dos fosforitos de Olinda/PE.

Palavras-chave: Rio Paratibe. Geoquímica. Sedimentos. Elementos químicos. Geocronologia.

ABSTRACT

A geochronological and geochemical study were conducted on the bottom sediments and cores into the Paratibe River, and its estuarine system, by checking the concentration of chemical elements (Al, Fe, Mn, As, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni and Cd), in order to present its recent environmental conditions for a period of roughly 150 years. The specific geochronology made by the ^{210}Pb method indicates the age of three cores, where it is possible to obtain an average of 10 years among the studied sediments layers. The data evaluated in the bottom sediments demonstrated the river involvement in the east of the BR-101 highway, where the concentrations in the fraction considered to be potentially bioavailable, of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn were inserted in the adverse intervals effect of the CONAMA, CCME and USEPA (Cd 0,6-9,6 mg.kg^{-1} ; Cu 18,7-270 mg.kg^{-1} ; Ni 15,9-51,6 mg.kg^{-1} ; Pb 30,2-218 mg.kg^{-1} ; Zn 123-410 mg.kg^{-1}). The statistical analysis applied to the bottom sediments has indicated two main environments where the river is placed, indicating anthropic interference notably in the Paratibe River's medium and low course, 8 km away from the ocean. In the core sediments, the concentrations of Cu (27,7; 31,1 e 32,9 mg.kg^{-1}) and Zn (444 mg.kg^{-1}), considered anomalous (which presented twice the value on the average cores), it was allowed to relate the human activities developed (industrial and mining, in addition to population growth) over the years, due to the concentration variations in the chemical elements coincide with the development of industrial activity and the mining implementation in the phosphorites from Olinda/PE.

Keywords: Paratibe River. Geochemistry. Sediments. Chemistry elements. Geochronology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Localização geográfica do Rio Paratibe.....	25
Figura 2 -	Alteração das feições estuarinas na foz do Rio Paratibe.....	26
Figura 3 -	Dados pluviométricos (2011 a 2016) da área de estudo.....	27
Figura 4 -	Mapa geológico da área geográfica do Rio Paratibe.....	28
Figura 5 -	Unidades de relevo na área geográfica da bacia do Rio Paratibe.....	30
Figura 6 -	Remanescentes de mata e Unidades de Conservação da área do Rio Paratibe.....	32
Figura 7 -	Registros da primeira unidade fabril têxtil da cidade do Paulista.....	34
Figura 8 -	Distrito Industrial na área de influência dos rios Paratibe e Barro Branco.....	35
Figura 9 -	Evolução histórica do crescimento populacional na cidade do Paulista.....	36
Figura 10 -	Precipitação mensal do ano de 2016.....	40
Figura 11 -	Estações de amostragens de sedimentos (fundo e testemunho) no Rio Paratibe.....	41
Figura 12 -	Equipamento de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF).....	43
Figura 13 -	Equipamento usados na determinação dos elementos químicos.....	44
Figura 14 -	Etapas para determinação do ^{210}Pb	46
Figura 15 -	Etapas final para determinação do ^{210}Pb	46
Figura 16 -	Determinação do ^{210}Pb	47
Figura 17 -	Ensaio de sedimentação (pipetagem) para obtenção da fração fina.....	49
Figura 18 -	Determinação da fração arenosa em Agitador de Peneiras com Batida Intermitente (ROTAP).....	49
Figura 19 -	Identificação dos minerais pesados nas amostras de sedimento.....	50
Figura 20 -	Diferentes aspectos dos locais ao longo do curso do Rio Paratibe.....	52

Figura 21 - Concentração máxima e mínima dos elementos químicos por estação de amostragem.....	53
Figura 22 - Concentrações de Al e Fe (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas aos valores de background/PE e dos rios Goiana e Timbó.....	54
Figura 23 - Concentrações de Mn (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE e dos rios Goiana e Timbó.....	55
Figura 24 - Concentrações de As no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó e aos padrões das agências ambientais.....	56
Figura 25 - Concentrações de Cu no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	56
Figura 26 - Concentrações de Pb no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	57
Figura 27 - Concentrações de Zn) no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	57
Figura 28 - Concentrações de Cr no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	58
Figura 29 - Concentrações de Ni no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	58
Figura 30 - Concentrações de Cd no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais.....	59
Figura 31 - Temperaturas das águas superficiais do Rio Paratibe.....	60
Figura 32 - Potencial Hidrogeniônico (pH) das águas superficiais do Rio Paratibe.....	61
Figura 33 - Condutividade Elétrica (CE) das águas superficiais do Rio Paratibe.....	62

Figura 34 - Matéria Orgânica (MO) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe.....	63
Figura 35 - Carbonatos Totais (CT) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe.....	64
Figura 36 - Hidrodinâmica por estações de amostragens superficiais, com base nos dados granulométricos.....	64
Figura 37 - Fração Argila (FA) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe.....	65
Figura 38 - Teores de MO, CT e FA nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe.....	65
Figura 39 - Minerais pesados identificados em amostras de sedimento do Rio Paratibe.....	66
Figura 40 - Matriz de Correlação de Pearson (Fração potencialmente biodisponível).....	68
Figura 41 - Matriz de Correlação de Pearson (Fração total).....	68
Figura 42 - Distribuição das concentrações de Cu, Ni e Zn.....	69
Figura 43 - Mapa das estações de amostragens do Rio Paratibe com as indústrias e seus elementos químicos potencialmente relacionados.....	70
Figura 44 - Projeção bidimensional do CP1 e CP2 da ACP (Fração Total).....	73
Figura 45 - Projeção bidimensional do CP1 e CP2 da ACP (Fração potencialmente biodisponível).....	75
Figura 46 - Potencial de biodisponibilidade dos elementos químicos em sedimento de fundo	77
Figura 47 - Idade das camadas de sedimentos dos testemunhos amostrados.....	78
Figura 48 - Representação da hidrodinâmica do testemunho PA13 (Rio Paratibe).....	80
Figura 49 - Representação da hidrodinâmica do testemunho PA14 (Canal da Tinta).....	80
Figura 50 - Representação da hidrodinâmica do testemunho PA15 (Rio Fragoso/Doce).....	80

Figura 51 - Percentuais de Matéria Orgânica, Carbonato Total e Fração Argila nos testemunhos.....	81
Figura 52 - Concentrações de Al (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do <i>background</i> /PE.....	83
Figura 53 - Concentrações de Fe (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do <i>background</i> /PE.....	84
Figura 54 - Concentrações de Mn (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do <i>background</i> /PE.....	84
Figura 55 - Concentrações de Cu (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	86
Figura 56 - Concentrações de Pb (total e biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	87
Figura 57 - Concentrações de Zn (total e biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	89
Figura 58 - Concentrações de Ni (total e biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	90
Figura 59 - Concentrações de Cd (biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	91
Figura 60 - Concentrações de As (biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	92
Figura 61 - Concentrações de Cr (biodisponível) no Rio Paratibe, comparadas ao do <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	93
Figura 62 - Representação das fortes correlações entre Al-Fe-Zn (fração total) nos testemunhos PA13 e PA14.....	94
Figura 63 - Representação das fortes correlações entre FA-CT do testemunho PA15.....	95

Figura 64 - Representação das fortes correlações entre Fe-Cu, Mn-Cu; e Zn-Cr no testemunho PA13.....	95
Figura 65 - Representação das fortes correlações entre Al-Zn-Cr no testemunho PA14.....	96
Figura 66 - Representação das fortes correlações entre Pb-Cr-Ni no testemunho PA15.....	96
Figura 67 - Diagrama de Eh-pH do zinco ($Zn + CO_2 + H_2O$) para sistemas com 25° C e 1 atm.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Elementos químicos e seus principais usos na indústria.....	39
Tabela 2 -	Coordenadas e referência das estações de amostragens do Rio Paratibe.....	42
Tabela 3 -	Identificação dos principais minerais em sedimentos de fundo do Rio Paratibe.....	66
Tabela 4 -	Componentes Principais (CP) da ACP com os elementos químicos analisados na fração total.....	71
Tabela 5 -	Valores dos autovetores da ACP com elementos químicos na fração total.....	71
Tabela 6 -	Componentes Principais (CP) da ACP com os elementos químicos na fração potencialmente biodisponível.....	73
Tabela 7 -	Valores dos autovetores, com destaque em negrito para as maiores cargas de cada CP.....	74
Tabela 8 -	Valor médio de <i>background</i> para os sedimentos estuarinos de Pernambuco.....	97
Tabela 9 -	Categorização do grau de poluição para FE.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais
Al	Alumínio
APA	Área de Proteção Ambiental
APAC	Agência Pernambucana de Águas e Climas
As	Arsênio
CCME	Canadian Environmental Quality Guidelines
Cd	Cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componentes Principais
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
Cr	Cromo
CRCN	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
CT	Carbonatos Totais
Cu	Cobre
EDX-RF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
ERL	Effect Ranger Low
ERM	Effect Ranger Medium
ESEC	Estação Ecológica
FA	Fração Argila
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FE	Fator de Enriquecimento
Fe	Ferro
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FURB	Floresta Urbana
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
GL	Grupo de Pequenos Rios Litorâneos
LABOGEO	Laboratório de Oceanografia Geológica
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
Ni	Níquel
Pb	Chumbo

PEL	Probable Effect Level
PERH	Plano Estadual de Recursos Hídricos
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMR	Região Metropolitana do Recife
SEAMB	Serviço de Monitoração Ambiental
SRHE	Secretaria de Recursos Hídricos e Energéticos
TEL	Threshold Effect Level
UP	Unidade de Planejamento
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VGQS	Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVO.....	23
2.1	Objetivos Específicos.....	23
3	HIPÓTESE.....	24
4	LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DO RIO PARATIBE.....	25
4.1	Clima.....	27
4.2	Geologia.....	27
4.3	Relevo.....	29
4.4	Vegetação e Unidades de Conservação.....	31
5	CONTEXTO HISTÓRICO-ECONÔMICO DA ÁREA GEOGRÁFICA DO RIO PARATIBE E SUAS POTENCIAIS FONTES CONTAMINANTES.....	33
6	A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NO ESTUDO AMBIENTAL E SUA RELAÇÃO COM OS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	37
6.1	Elementos Químicos: Fontes e aplicações industriais.....	38
7	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
7.1	Coleta de sedimentos (superficial e testemunho) e medidas in situ dos parâmetros físico-químicos da água superficial.....	40
7.2	Preparação das amostras.....	42
7.3	Determinação das concentrações dos elementos químicos.....	42
7.4	Geocronologia (^{210}Pb) e estimativa da Taxa de Sedimentação.....	45
7.5	Determinação da Matéria Orgânica (MO) e Carbonatos Totais (CT).....	47
7.6	Determinação da Fração Argila (FA).....	48
7.7	Identificação dos minerais pesados.....	50
7.8	Controle de qualidade dos procedimentos das análises geoquímicas.....	50
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
8.1	Elementos químicos em sedimentos de fundo e as comparações com os rios circunvizinhos, com os valores de <i>background</i> em Pernambuco e com os padrões de agências ambientais.....	52

8.2	Parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do Rio Paratibe.....	59
8.3	Distribuição da Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT) e a Fração Argila (FA) nos sedimentos de fundo.....	63
8.4	Identificação dos minerais pesados em sedimentos de fundo.....	65
8.5	Tratamentos estatísticos aplicados aos dados geoquímicos em sedimentos de fundo.....	67
8.6	Fator do potencial de biodisponibilidade dos elementos químicos em sedimentos de fundo.....	75
8.7	Interpretação dos dados geoquímicos nos testemunhos da zona estuarina do Rio Paratibe.....	77
8.7.1	Geocronologia e taxa de sedimentação nos testemunhos.....	78
8.7.2	Distribuição das concentrações da Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT) e a Fração Argila (FA) em sedimentos de testemunhos.....	81
8.7.3	Concentrações dos elementos químicos em testemunhos, comparação com os valores de <i>background</i> /PE e aos padrões das agências ambientais.....	82
8.7.4	Matriz de correlação aplicada aos dados geoquímicos analisados em sedimentos de testemunhos do estuário do Rio Paratibe.....	93
9	FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) NOS SEDIMENTOS DE FUNDO E TESTEMUNHOS.....	97
10	DISCUSSÕES ACERCA DAS CONCENTRAÇÕES E SOLUBILIZAÇÃO DO ZINCO.....	99
11	CONCLUSÕES.....	102
	REFERÊNCIAS.....	105
	APÊNDICE A - CONCENTRAÇÕES DOS DADOS GEOQUÍMICOS....	116
	APÊNDICE B - CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO RIO PARATIBE, DOS RIOS CIRCUNVIZINHOS E DOS PADRÕES DAS AGÊNCIAS AMBIENTAIS.....	121
	APÊNDICE C - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO RIO PARATIBE E OS VALORES DO CPRH E DO CONAMA.....	122

APÊNDICE D - FATOR DE BIODISPONIBILIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	123
APÊNDICE E - MATRIZ DE CORELAÇÃO APLICADA AOS DADOS GEOQUÍMICOS.....	124
APÊNDICE F – APLICAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO AOS ELEMENTOS QUIMICOS.....	126

1 INTRODUÇÃO

Os rios são ambientes potencialmente receptores de diferentes elementos químicos que entram em seu curso naturalmente ou por atividades humanas desenvolvidas no âmbito das bacias hidrográficas. E independente da forma pela qual alcancem esses corpos de água, esses elementos tendem a ligar-se aos sedimentos e se depositarem no fundo. De acordo com Westrich e Forstner (2007) o sedimento, por ser um compartimento de acumulação de elementos químicos e fornecer um registro confiável, vem sendo utilizado para averiguar a ocorrência de contaminação nos ambientes aquáticos.

A ocorrência de elementos químicos nos corpos d'água se configura como relevante pela capacidade de comprometer a qualidade do sistema hídrico visto que muitos podem bioacumular e biomagnificar. Embora esses elementos sejam carregados naturalmente para os rios, as atividades humanas são responsáveis pela elevação das concentrações dessas substâncias nos ambientes que se associam aos sedimentos, sendo esse tipo de contaminação uma questão ambiental importante no mundo (SMOL, 2008). Os sedimentos contaminados representam um risco potencial, principalmente, na fração que está facilmente disponível para captação pelos organismos e assim entram na cadeia trófica levando risco ao ser humano (PALLER & KNOX, 2013).

A contaminação por elementos químicos tem sido um importante assunto no campo da ciência ambiental internacional (MASLENNIKOVA et al., 2012), e é notadamente reconhecido que diversos rios recebem cargas com espécies químicas que contribuem para a contaminação desses ambientes. E não distante deste cenário encontra-se o Rio Paratibe que, ao longo dos anos, vem apresentando sinais visíveis de degradação em seu trecho urbano. O Rio Paratibe possui a característica peculiar de apresentar aproximadamente 65% do seu leito entrecortado por APA's e remanescentes de mata urbana, além de ser um curso d'água, extremamente importante, que corta toda a cidade do Paulista (leste a oeste) e contribui com o fornecimento de água para a população local.

Diversas pesquisas são realizadas para identificar os níveis de contaminação por elementos químicos, através da análise de sedimentos de rios e estuários (e.g. ARRUDA, 2010; LEPLAND et al., 2010; BING et al., 2011; POLLETO, 2016; SHARIFUZZAMAN et al., 2016), visto que as informações contidas nesse material

podem representar as cargas poluentes, recentes e pretéritas, incorporadas à esses ambientes (CCME, 2001). No tocante ao Rio Paratibe inexistem estudos com este enfoque, havendo, portanto, um monitoramento periódico de alguns parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do rio pela Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH). Neste sentido este estudo se propôs a analisar as concentrações de elementos químicos, na fração total (Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e parcial (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em sedimentos de fundo e de testemunhos e apresentar o estado do potencial da contaminação ao qual Rio Paratibe está atualmente submetido e esteve ao longo dos últimos 114 anos.

2 OBJETIVO

Realizar um estudo ambiental do Rio Paratibe através da determinação da concentração dos elementos químicos (Al, Fe, Mn, As, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni e Cd), em sedimentos recentes e de testemunhos, por um período de até 150 anos.

2.1 Objetivos específicos

- a) Determinar as concentrações de elementos químicos (Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em amostras de sedimentos recentes e testemunhos;
- b) Medir parâmetros físico-químicos (temperatura, pH e condutividade elétrica) das águas superficiais;
- c) Datar as amostras de testemunhos através do ^{210}Pb ;
- d) Determinar a Matéria Orgânica, Carbonatos Totais e o Teor da Fração Argila;
- e) Estimar a taxa de sedimentação recente no estuário do Rio Paratibe;
- f) Apresentar os processos envolvidos na retenção dos elementos químicos nos sedimentos (Argilominerais, óxido-hidróxido de Fe-Mn).

3 HIPÓTESE

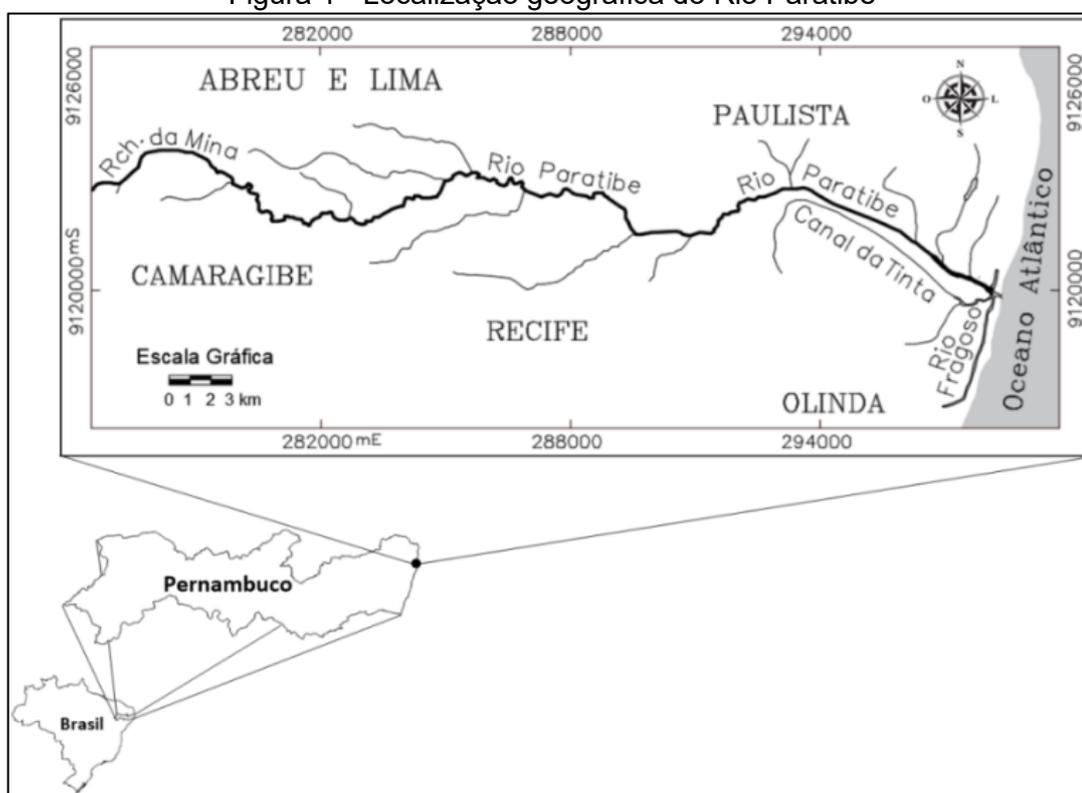
As atividades humanas aceleram o fornecimento de elementos químicos contaminantes para os rios que se ligam aos sedimentos e tendem a se acumular ao longo dos anos. Vários estudos (e.g. ARRUDA, 2010; LEPLAND et al., 2010; BING et al., 2011; POLLETO, 2016; SHARIFUZZAMAN et al., 2016) apontam que através da determinação da concentração dos elementos químicos e idade dos sedimentos é possível apresentar a qualidade, atual e histórica, dos ambientes aquáticos.

Neste cenário supõe-se que no trecho urbano-industrial do Rio Paratibe, e seu sistema estuarino à jusante, ocorre um aporte de elementos químicos (e.g. Cu, Pb, Zn, Cr, Ni) nos sedimentos de fundo e testemunho, deixando impressos os registros (recentes e pretéritos) das ações humanas desenvolvidas ao longo do rio. O interesse em se avaliar as condições ambientais no Rio Paratibe baseou-se no fato de não haver registro de estudo geoquímico, na área, cujo rio é o responsável pelo povoamento e desenvolvimento da região a partir de meados de 1555 (inicialmente com o cultivo da cana-de-açúcar, seguido da atividade têxtil, em 1892, e implantação do Distrito Industrial, em 1966) e ter tido suas feições naturais alteradas ao longo dos anos. Sendo assim, a hipótese desta pesquisa foi pautada para identificar as assinaturas geoquímicas provenientes de atividades antropogênicas e atestar que as ações humanas influenciam na qualidade desse ambiente.

4 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DO RIO PARATIBE

O Rio Paratibe localiza-se no litoral norte do Estado de Pernambuco (Figura 1), estando inserido integralmente no sentido leste-oeste na cidade do Paulista, além de abranger terras das cidades de Camaragibe, Recife e Olinda. O rio apresenta cerca de 22 km de extensão, nascendo nos limites dos municípios de Paulista e Camaragibe, em área de remanescente de mata e de proteção ambiental (APA Aldeia-Beberibe e ESEC de Caetés).

Figura 1 - Localização geográfica do Rio Paratibe



Fonte: CPRH, 2003.

Na região de nascente recebe o nome de Riacho da Mina, cuja denominação conserva até a confluência com o Riacho do Boi passando, dali em diante, a chamar-se Paratibe. No alto e médio curso o rio apresenta vales estreitos e profundos, em forma de “V”, sendo separados por tabuleiros da Formação Barreiras, que são mais amplos e contínuos, na região a oeste da rodovia BR-101 (CPRH, 2003). No médio e baixo curso o rio drena uma região industrial e urbanizada, intercalada com remanescentes de mata (Reservas de Florestas Urbanas de

Jaguarana e Janga), até o estuário (APA Estuarina) na foz nos limites das cidades de Paulista e Olinda.

O curso do Rio Paratibe apresenta relativamente estreito em sua porção ocidental (a montante) e alarga-se a leste da BR-101. Sua bacia hidrográfica apresenta área total é de 118 km², abrangendo terras do município de Paulista, Recife, Camaragibe e Olinda, dos quais 63,8% da bacia estão inseridas em Paulista. Seus limítrofes são ao norte, com as bacias do rio Timbó; ao sul, com a bacia do rio Beberibe; a oeste, com a bacia do Capibaribe; e, a leste, com as microbacias dos rios que drenam o terraço marinho costeiro (CPRH, 2003).

O estuário apresenta cerca 3.947 m de extensão e 60 m de largura (SILVA et al., 2011). E a reduzida vegetação de mangue ocorre às margens do rio, da desembocadura até as proximidades da rodovia PE-022 (sentido leste-oeste) (CPRH, 2003). A região do estuário apresenta feições alteradas devido às moradias irregulares, e sua foz encontra-se bastante descaracterizada principalmente pelas construções de rodovias e obras para contenção da erosão. De acordo com Silva et al., (2015) a erosão nas praias de Enseadinha e Janga bem como no estuário do Paratibe, a partir da década de 1980, motivou a construção de molhes na desembocadura do Rio Paratibe (Figura 2). E durante a década de 1990 o processo erosivo se intensificou, sendo construídos espigões e quebra-mares, além de ter sido realizada a engorda de praia.

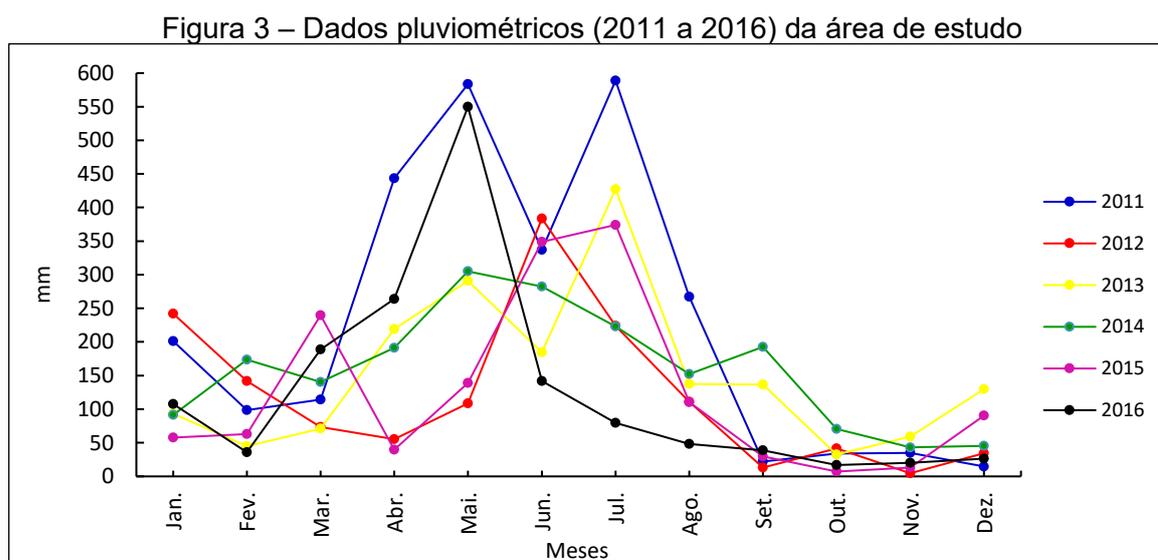
Figura 2 - Alteração das feições estuarinas na foz do Rio Paratibe



Fonte: FIDEM, 1974; Google Earth, 2017.

4.1 Clima

O clima na área é do tipo tropical úmido do tipo As' conforme o enquadramento da classificação climática de Köppen-Geiger (1936). Esse tipo climático tem como principais características, as temperaturas superiores a 18°C, chuvas de outono-inverno, e elevada precipitação anual (CPRH, 2003). De acordo com a Agência Pernambucana de Águas e Clima - APAC (2016) na área de estudo a temperatura média anual é de 26°C, com mínima de 24°C (julho e agosto), e máxima de 29°C (janeiro e fevereiro), e amplitude térmica anual média de 3°C (CPRH, 2003). Durante o ano o período chuvoso da área de estudo ocorre de abril a agosto, já os meses mais secos se estendem de outubro a dezembro, e nos últimos 6 (seis) anos os meses de outubro e novembro registraram a menor pluviosidade, conforme Figura 3.



Fonte: A Autora, 2018.

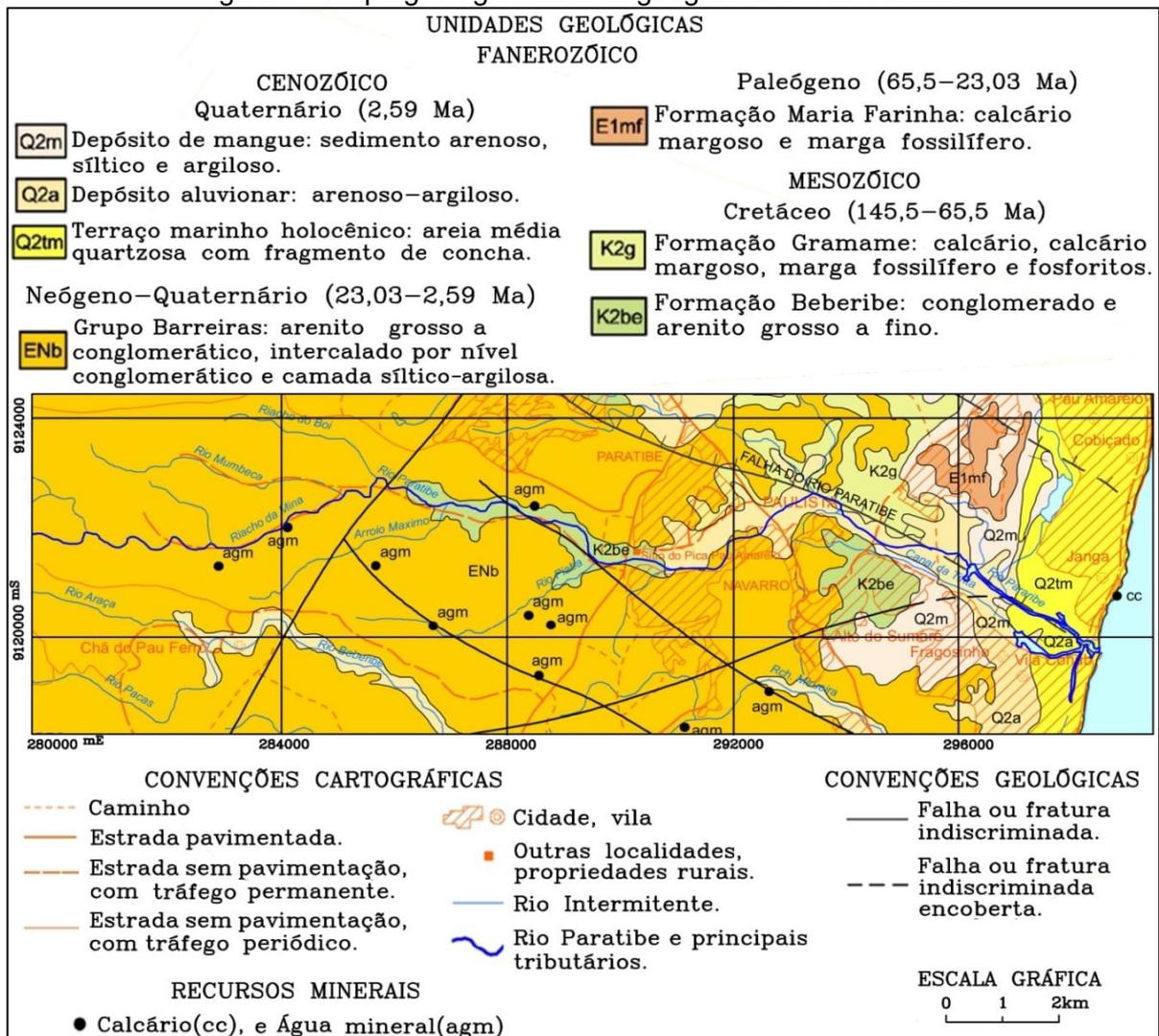
*Estação de Monitoramento da Agência Pernambucana de Águas e Climas (APAC): Posto 451, Paulista/PE.

4.2 Geologia

O Rio Paratibe está geologicamente inserido na Sub-bacia Olinda que abrange o segmento sul da Bacia Paraíba, correspondendo ao litoral norte do Estado de Pernambuco (CPRH, 2003). As Unidades Litoestratigráficas da Sub-Bacia Olinda que ocorrem na área de abrangência do Rio Paratibe são: as Formações

Beberibe, Gramame, Maria Farinha, e Barreiras, que datam do mesocenozóico (Figura 4). Na base das unidades está o Embasamento Cristalino (Pré-Cambriano) recoberto por sedimentos terciários e quaternários de caráter continental/marinho e transgressivo/regressivo (VALENÇA, 2017).

Figura 4 - Mapa geológico da área geográfica do Rio Paratibe



Fonte: Valença, 2017.

A sequência litoestratigráfica da área de estudo (Sub-bacia Olinda) se inicia pelos depósitos continentais fluviais e fluvio-lacustre da Formação Beberibe sobre o Embasamento Cristalino (VALENÇA, 2017) sendo composta por arenitos quartzosos continentais médios a grossos variando até arenitos conglomeráticos (BARBOSA et al., 2007). Na seção inferior há intercalações de silte e argilas, e na porção superior arenitos calcíferos de caráter marinho (PERH, 1998). Na sequência ocorrem os depósitos fossilíferos que correspondem à Formação Gramame que é representada

por calcários e margas depositados em uma plataforma carbonática (FAUTH & KOUTSOUKOS, 2002). No topo da Formação Gramame ocorre uma discordância erosiva, caracterizada por uma camada de carbonato com intraclastos, de aspecto conglomerático que marca a base da Formação Maria Farinha (BARBOSA, 2007). Os depósitos da Formação Maria Farinha incluem calcários, calcários margosos e marga, e calcários dolomíticos detríticos, contendo fauna fóssil de recifes e lagoas recifais na porção superior, caracterizada por uma fase transgressiva (BEURLEN, 1967a, 1967b).

Recobrimo discordantemente as demais unidades (Maria Farinha, Gramame e Beberibe), ocorrem os depósitos da Formação Barreiras e os sedimentos quaternários (SOUZA, 2006). A Formação Barreiras é constituída por arenitos quartzosos e sedimentos argilosos, pouco consolidados de origem continental (CPRH, 2003; SOUZA, 2006). E os sedimentos quaternários são constituídos por depósitos de mangue e aluvionares (SOUZA, 2006; FERREIRA, 2008). Os depósitos de mangue associam-se ao ecossistema de manguezal compostos predominantemente por depósitos recentes, argilosos, de coloração cinza escura a preta com restos orgânicos e conchas. E os aluvionares são predominantemente arenosos (ao longo dos canais mais retilíneos) e apresentam sedimentos argilosos com matéria orgânica, depositados nas planícies de inundação, durante o transbordamento dos canais (VALENÇA, 2017).

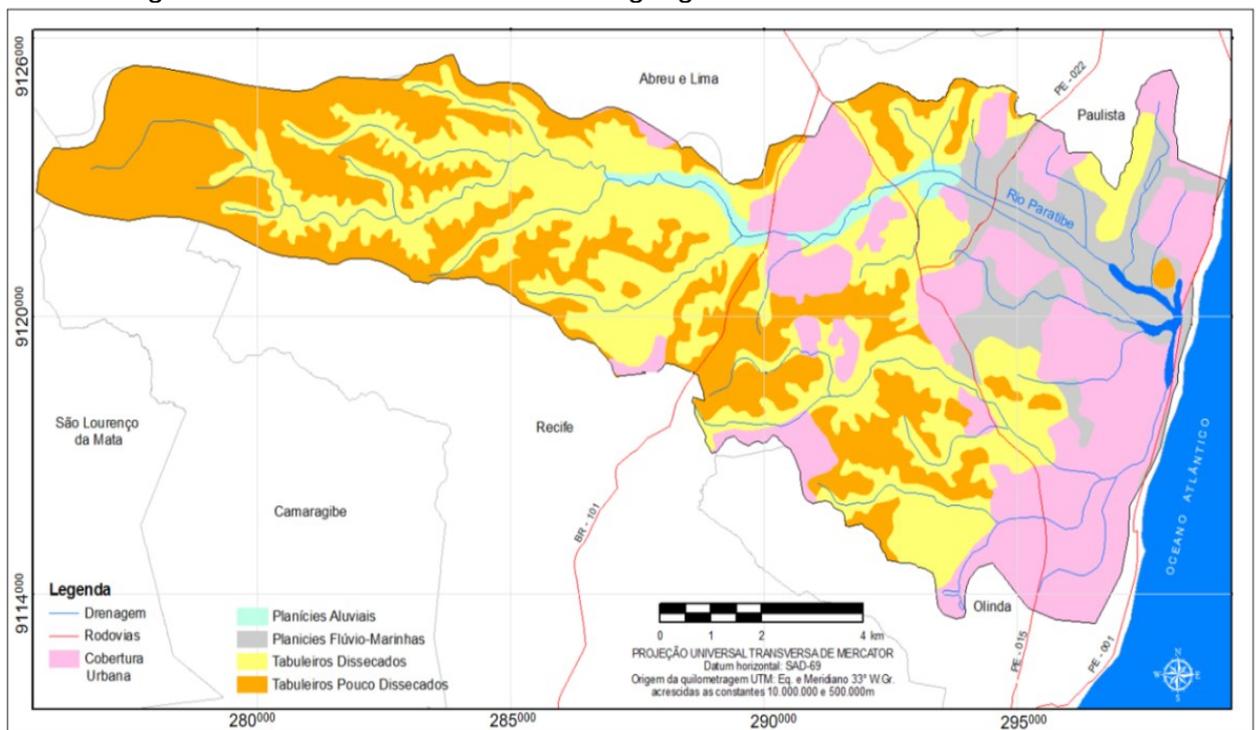
Na área de abrangência do Rio Paratibe a Formação Barreiras ocupa a maior parte da região, ocorrendo na porção leste. A Formação Beberibe é a segunda em extensão, ocupando a porção média-inferior do vale do Rio Paratibe. A Formação Gramame é a terceira, aflorando na porção oriental e avançando na porção centro-sul da área de vale do Rio Paratibe. E a Formação Maria Farinha (calcário de elevado teor fossilífero) apresenta ocorrências isoladas e associadas à falhamentos, localizados ao norte do Rio Paratibe (entre a PE-022 e o rio do Limoeiro), área parcialmente ocupada pelos conjuntos habitacionais Engenho Maranguape e Maranguape II (CPRH, 2003).

4.3 Relevo

O relevo na região é constituído basicamente por Tabuleiros e Planícies Costeiras (Figura 5). Os Tabuleiros Costeiros são constituídos por sedimentos

areno-argilosos da Formação Barreiras. Esta superfície representa elemento geomorfológico importante no desenvolvimento das planícies costeiras. Uma linha de falésias fósseis marca o limite entre os sedimentos da Formação Barreiras e a Planície Costeira Quaternária. Na unidade litoestratigráfica da Formação Barreiras o relevo se caracteriza por apresentar altitude de 40 a 50 m, próximo à planície costeira e até mais de 160m na porção oeste da área. Esses tabuleiros são entrecortados por vales estreitos e profundos, cujas vertentes apresentam declividade alta ($> 30\%$) na maior parte da área, também ocorrendo declividades média (15 a 30%) e baixa ($< 15\%$) (CPRH, 2003; 2005).

Figura 5 - Unidades de relevo na área geográfica da bacia do Rio Paratibe



Fonte: Paulista, 2013.

Na área do Rio Paratibe os Tabuleiros são formados por vales profundos e topos suavemente ondulados a planos. Esse relevo predomina a oeste da rodovia BR-101, mas também é encontrado no trecho da “Mata de Jaguarana”, ao norte do Matadouro de Paulista, na região de Catolé. Os Tabuleiros se constituem a forma de relevo mais abundante na porção oeste do Rio Paratibe e se dividem em Tabuleiros Dissecados (geralmente em vales profundos) e Tabuleiros Pouco Dissecados (topo plano) (PAULISTA, 2013). As áreas com plano suavemente ondulado e altitudes geralmente inferiores a 30m e de baixa declividade estão associadas à Formação

Beberibe. O modelado oriundo dos depósitos com altitudes entre 10 e 40m, pertence à Formação Gramame, são constituídos por colinas, com encostas de média e baixa declividade, e tabuleiros constituindo a porção inferior da vertente do relevo de onde avança até o limite das várzeas e terraços fluviais (CPRH, 2003).

Nos trechos de planície do Rio Paratibe destacam-se a existência de extensas Planícies Flúvio-marinhas e Aluviais que contrastam com a topografia dos Tabuleiros (PAULISTA, 2013). Os Depósitos Flúvio-marinhas são formados por pântanos e mangues, flúvio-lagunares e litorâneos (CPRH, 2012a). A Planície Aluvial representa o trecho do Rio Paratibe a leste da BR-101 até o bairro do Nobre (Paulista/PE), a partir desse ponto e até a faixa de praia predomina a Planície Flúvio-marinha, onde os sedimentos aluviais são encontrados concomitantemente aos depósitos marinhos e de mangue (PAULISTA, 2013).

4.4 Vegetação e Unidade de Conservação

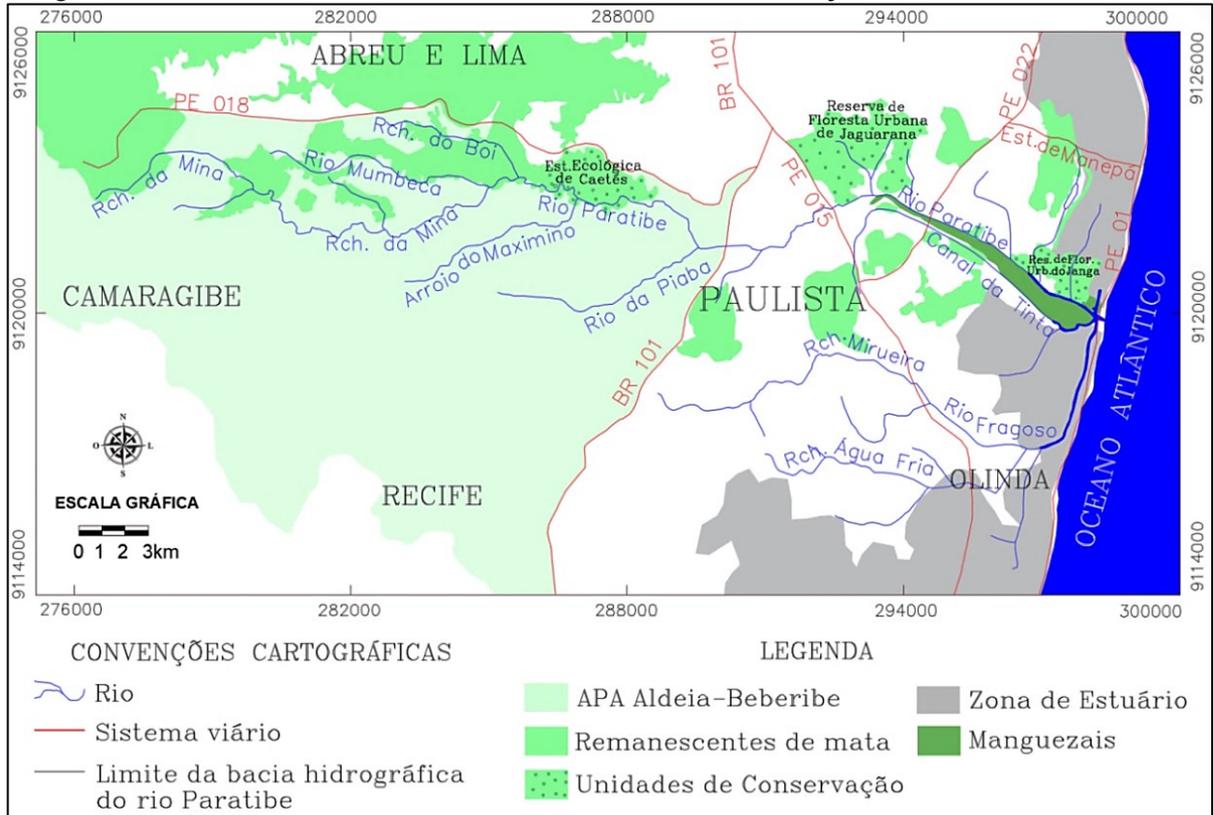
A cobertura vegetal encontrada ao longo do Rio Paratibe é originalmente de Mata Atlântica, entrecortada por trechos urbanos (CPRH, 2003). Atualmente essa cobertura vegetal está inserida em 5 (cinco) Unidades de Conservação: APA's Aldeia-Beberibe e Estuarina; ESEC Mata de Caetés; FURB's Matas de Jaguarana e do Janga (Figura 6).

A APA Aldeia-Beberibe é uma Unidade de Uso Sustentável que apresenta 316,34km² e está inserida maior porção do Rio Paratibe (da nascente ao médio curso) incluindo toda área a oeste da BR-101 (CPRH, 2012a). A Estação Ecológica Mata de Caetés (ESEC Caetés) é uma Unidade de Proteção Integral onde se encontra parte do médio curso do Rio Paratibe, a oeste da BR-101. A ESEC Caetés apresenta aproximadamente 1,571km² e está integralmente inserida em Paulista, cuja área foi incluída na APA Aldeia-Beberibe, passando a constituir uma Zona de Preservação da Vida Silvestre, como parte desta APA (CPRH, 2006; 2012a).

As Reservas de Floresta Urbana (FURB) de Jaguarana e do Janga são as duas Unidades de Uso Sustentável onde está inserido o baixo curso e o estuário do Rio Paratibe, respectivamente. A primeira delas, com aproximadamente 3,33km², se localiza próximo ao centro da cidade e a segunda, com aproximadamente 1,33 km², no bairro do Janga, ambas integralmente em território da cidade do Paulista. A

última Unidade de Uso Sustentável da bacia do Rio Paratibe é a APA Estuarina que abrange todo o estuário, ecossistema de mangue dos territórios dos municípios de Paulista e Olinda (CPRH, 2012b).

Figura 6 - Remanescentes de mata e Unidades de Conservação da área do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2019.

*Base de dados da CPRH, 2019; 2012a.

5 CONTEXTO HISTÓRICO-ECONÔMICO DA ÁREA GEOGRÁFICA DO RIO PARATIBE E SUAS POTENCIAIS FONTES CONTAMINANTES

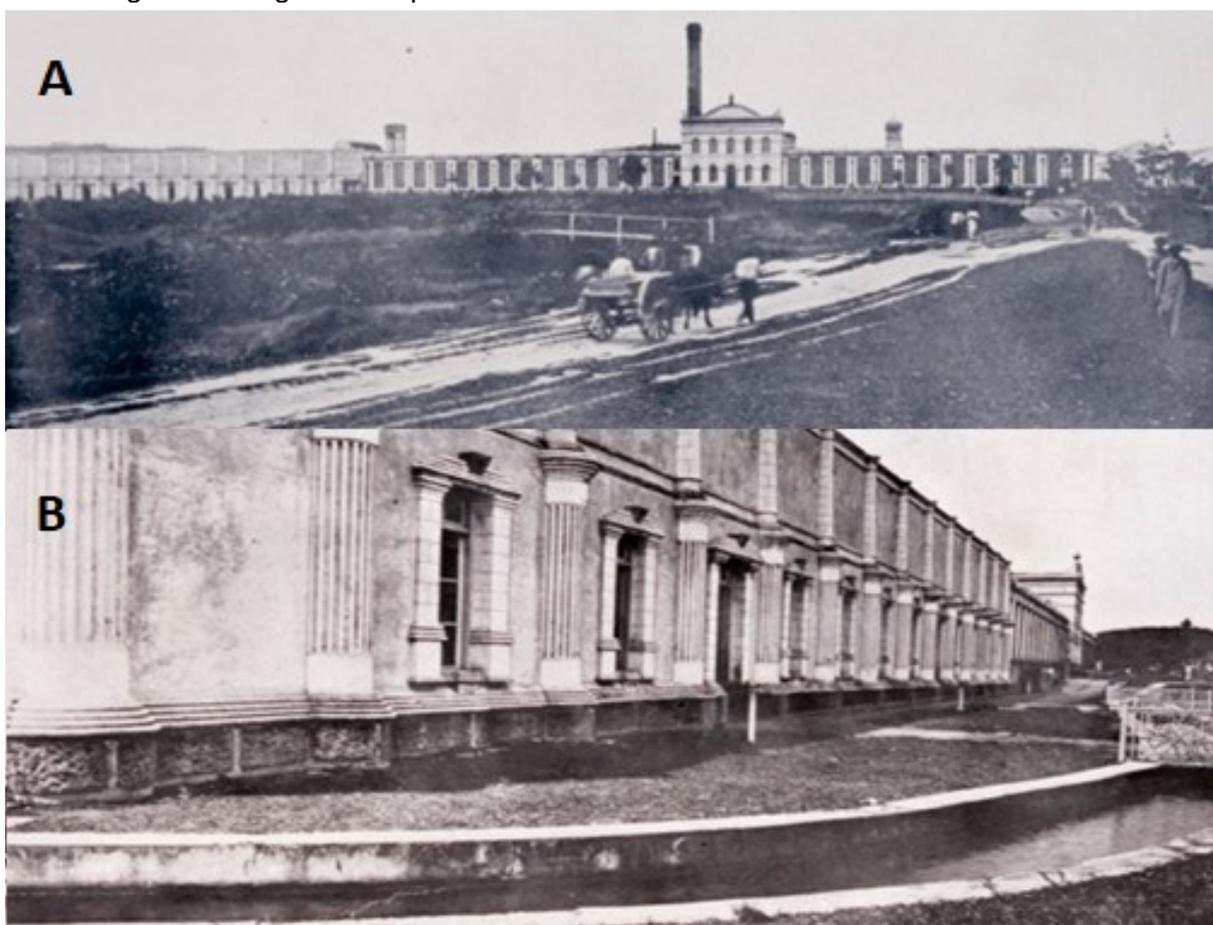
O território onde se localiza o Rio Paratibe pertenceu historicamente à cidade de Olinda que foi emancipado para município do Paulista, em 1935. A ocupação da área iniciou-se, por volta de 1555, com o cultivo da cana-de-açúcar e a construção de engenhos movidos à água, às margens do Rio Paratibe (ALCANTARA, 2002). A região integrava um grande testemunho de Mata Atlântica que se manteve intocada por longos anos. Até meados do século VIII os vales profundos e cobertos da densa vegetação serviram de refúgio para muitos escravos fugidos dos engenhos (BORGES, 2005). De acordo com Koster (1816) o cenário da área dos engenhos, em 1812, contava com o sobrado do proprietário; a capela; as casas do capelão, dos escravos, do administrador, de pessoas de menor importância social; e de várias cabanas no meio do matagal (construídas de barro e cobertas com folhas de coqueiro).

No século XX com o progresso industrial na Europa e nas grandes cidades do Brasil, iniciou-se em Paulista (2º Distrito de Olinda) uma pequena indústria têxtil, fundada em 1892 (FGV, 1939), com 200 teares de fiação (ALCANTARA, 2002). Essa unidade fabril foi construída nas terras do antigo Engenho do Paulista, às margens do Rio da Tinta (Figura 7), cuja atividade consistia na fabricação de tecidos de algodão cru, devido à região ficar na rota do algodão (ALCANTARA, 2002). A empresa contraiu muitas dívidas e, em 1899, seu estágio financeiro era decadente (FGV, 1939). A partir de 1904 ocorreu um processo de expansão da unidade, sob nova administração, (ALCANTARA, 2002), que repercutiu em nova unidade fabril às margens do Rio Paratibe. Nesta época realizou-se “um notável serviço de saneamento da zona pantanosa, fazendo drenagem dos baixios, riachos e várzeas”. Várias edificações foram construídas até que, em 1910, a região já apresentava características de cidade (FGV, 1939).

Nas primeiras décadas do Século XX houve um intenso desmatamento com a finalidade de extrair madeira para comercialização, fabricação diversa (móveis, portas, dormentes da linha férrea, charretes, brinquedos, peças das máquinas têxteis, dentre outros), combustível para as locomotivas, e para a geração de energia a vapor (para o funcionamento das fábricas e da cidade). Nas enormes clareiras da mata eram plantados pés de eucaliptos (árvore de retorno rápido) para a

posterior retirada e utilização. A demanda pela madeira foi reduzida, em meados de 1959, com a chegada da energia elétrica (usina hidroelétrica) que passou a ser a fonte de fornecimento de energia para a cidade e motivou a substituição do maquinário das unidades fabris (ALCÂNTARA, 2002).

Figura 7 - Registros da primeira unidade fabril têxtil da cidade do Paulista/PE



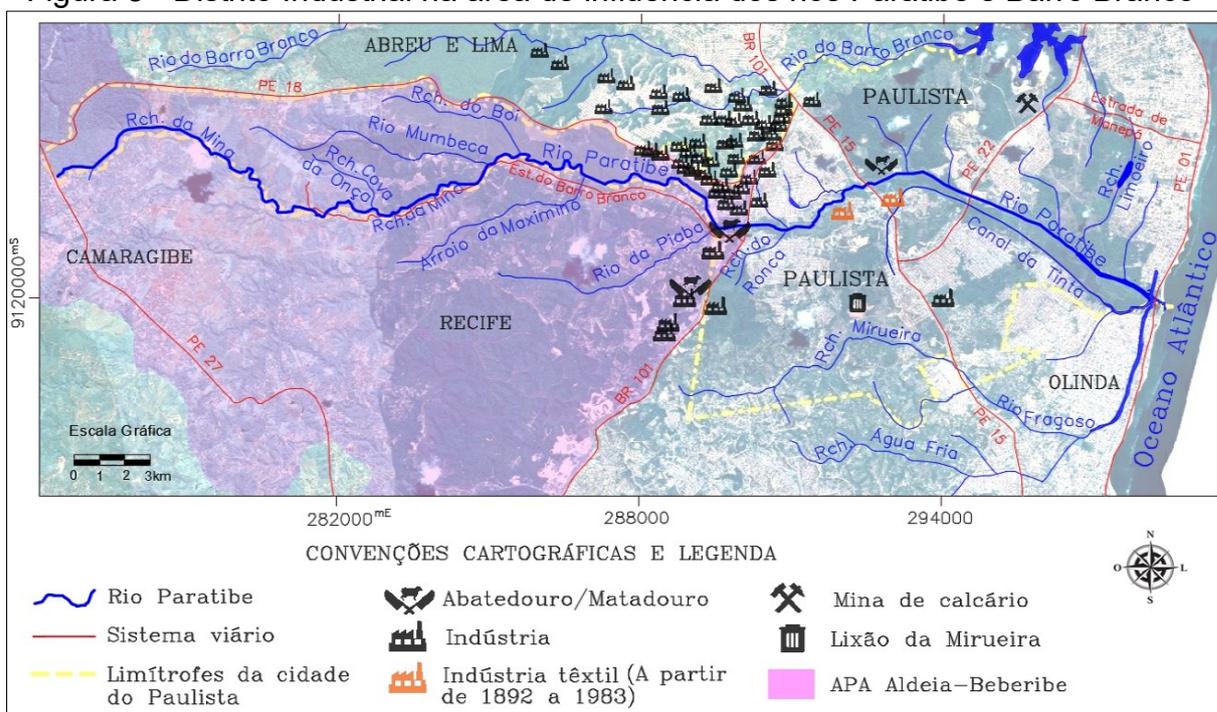
Fonte: Monteiro, 1913.

*(A) Entrada da fábrica têxtil; (B) Canalização do Rio da Tinta (atual Canal da Tinta) nos arredores da fábrica.

As décadas de 1920 e 1930 foram de grande desenvolvimento em Paulista, pois havia uma estrutura peculiar nas relações estabelecidas entre a companhia têxtil e a vila (LOPES, 1988). Na década de 1940 divergências políticas passaram a interferir no forte núcleo fabril estabelecido em Paulista. A partir de 1950 ocorreram mudanças no processo produtivo industrial no Brasil, que aliadas às ações políticas contrárias ao monopólio da companhia têxtil deflagraram em seu processo de desmonte, que se intensificou nos anos seguintes, e em 1983 ocasionou no fechamento das fábricas (SOUZA, 2013a). Em 1966 foi implantado um Distrito

Industrial na área geográfica dos rios Paratibe e Barro Branco (Figura 8) (HUTZLER, 1986) que em 1989 contabilizava 20 indústrias, e empregava cerca de 8.000 pessoas (ALCÂNTARA, 2002). No ano de 2005 a Agência Estadual do Meio Ambiente apresentou um relatório com o registro de indústrias, com potencial de contaminação ambiental de diferentes processos produtivos destacando-se a produção têxtil, fundição, plástico, produtos de limpeza, laminados, abate animal, borracha, geradores, caldearia dentre outros (CPRH, 2005; 2017).

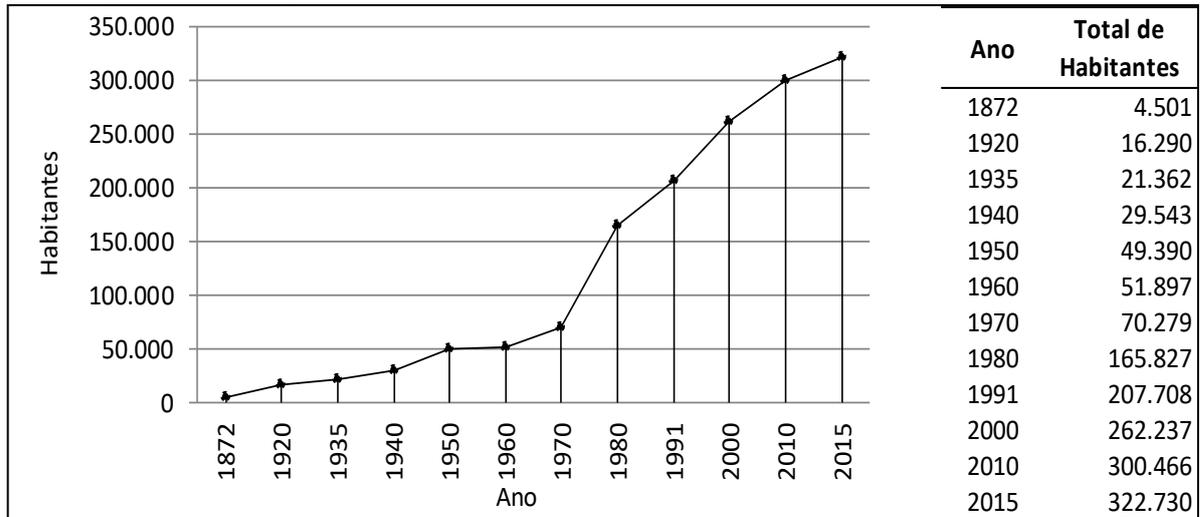
Figura 8 - Distrito Industrial na área de influência dos rios Paratibe e Barro Branco



Fonte: CPRH, 2005 adaptado.

A implantação e expansão industrial impulsionou o crescimento da populacional na área, que se intensificou a partir de 1970 (Figura 9), cujos migrantes chegavam a Paulista provenientes, principalmente, de cidades circunvizinhas e do interior. Como consequência surgiu vários conjuntos habitacionais e diversas moradias desordenadas começaram a se desenvolver nas diferentes regiões da cidade, principalmente nas margens dos cursos d'água e estuário do Rio Paratibe (SILVA, 2008). Atualmente, na região, predomina as atividades ligadas à indústria, comércio e serviços. Embora a indústria tenha vivenciado momentos de declínio (em meados dos anos 2000) ainda se constitui como um importante setor que promove a economia e gera emprego para a população.

Figura 9 - Evolução histórica do crescimento populacional na cidade do Paulista



Fonte: A Autora, IBGE, 2018.

*Dados extraídos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (anos de 1908-2018) e do anuário estatístico do Estado de PERNAMBUCO (anos de 1930-1938).

6 A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NO ESTUDO AMBIENTAL E SUA RELAÇÃO COM OS ELEMENTOS QUÍMICOS

O sedimento consiste na mistura de partículas provenientes do processo de intemperismo e da decomposição de animais e vegetais (MANAHAN, 2017). Este material é suscetível ao transporte de montante à jusante dos rios, e conforme o fluxo das águas diminui o material transportado tende a se instalar e depositar, principalmente, nos estuários. Nos ambientes aquáticos o sedimento é essencial aos ecossistemas fornecendo o substrato aos organismos (por exemplo, na ciclagem de nutrientes) (WESTRICH & FORSTNER, 2007). Entretanto a dinâmica dos ecossistemas pode ser afetada a depender dos elementos que entram nos corpos d'água e associam-se aos sedimentos, principalmente, os de origem antrópica (WESTRICH et al., 2007).

A maioria das grandes bacias hidrográficas do mundo é densamente povoada e modificada por atividades humanas. A partir da década de 1970 e 1980, os lançamentos antrópicos de elementos químicos, nutrientes, poluentes orgânicos e outras substâncias passaram a contribuir de forma significativa no processo deterioração dos ecossistemas. Destacando-se as descargas de efluentes municipais, industriais, agrícolas e da mineração que contaminam de forma significativa os ambientes aquáticos (WESTRICH & FORSTNER, 2007). Os elementos químicos tóxicos são considerados os contaminantes mais relevantes nos sedimentos, visto que alguns são bioacumuláveis e biomagnificáveis nos organismos (SHARIFUZZAMAN, et al., 2016).

O sedimento é considerado um compartimento de acumulação ou repositório de elementos químicos, atual e pretérito (WESTRICH & FORSTNER, 2007), uma vez que tende a ficar retido nos sedimentos, por diferentes mecanismos (adsorção, complexação, precipitação e incorporação) (SCHARAMEL et al., 2000). A propriedade fundamental que influencia no conteúdo dos elementos químicos nos sedimentos é o tamanho das partículas (MASLENNIKOVA et al., 2012), sendo a fração fina (< 63µm) eletricamente ativa e possuindo superfície específica para melhor adsorver os metais (SOUZA, et al., 2015). O sedimento compreende um importante componente nos corpos d'água por agir como reservatório de elementos químicos e tóxicos, cujas informações podem apresentar a qualidade do ambiente, e uma avaliação do risco que essas substâncias representam, pode ser obtida através

da determinação dos elementos químicos associados aos sedimentos (CCME, 2001).

Vários elementos tóxicos (As, Cd, Pb, Ni, dentre outros) ficam retidos nos sedimentos, a longo prazo, e por esta razão esse material traz informações ligadas ao histórico da contaminação do ambiente (LOCATELLI et al., 1998). Entretanto Forstner et al., (1990) aponta que os contaminantes que estão ligados aos sedimentos podem ser reciclados através de agentes biológicos e químicos, e serem remobilizados dentro do compartimento sedimentar e/ou na coluna d'água.

De acordo com Maslennikova et al. (2012), a contaminação por elementos químicos tem sido um importante assunto no campo da ciência ambiental internacional. Nas últimas décadas vários estudos em sedimentos de rios (e.g., DYER, 1979; HAMZEH et al., 2014; LACERDA, 1998; MEADE 1972; MOHAMED et al., 2015; LEPLAND, et al., 2010; BING, et al., 2011; DEYCARD et al., 2014; POLLETO, 2016 SHARIFUZZAMAN, 2016) demonstram que esse material é considerado como um bom indicador de contaminação, sendo possível estabelecer informações, atuais e pretéritas, sobre a qualidade do ambiente.

6.1 Elementos Químicos: Fontes e aplicações industriais

Os elementos químicos são constituintes naturais da crosta terrestre que podem provocar efeitos danosos aos organismos (SHARIFUZZAMA et al., 2016). Independente de suas características qualquer elemento químico pode ser considerado "contaminante" se ocorrer concentrações consideradas de risco. Vários elementos como o Fe, Cr, Mn, Zn, dentre outros são nutrientes importante aos organismos, enquanto o As, Cd, Pb dentre outros, são tóxicos e não apresentam função biológica (TCHOUNWOU et al., 2012). Uma vez inserido nos ambientes costeiros, estuarinos e marinhos se acumulam nos sedimentos que podem atuar como fonte contaminante (SHARIFUZZAMA et al., 2016).

A utilização dos elementos químicos é essencial para o funcionamento da sociedade, sendo indispensáveis desde a fabricação de produtos até o uso dos compostos químicos (CUTLER, 2018), mas sua ampla aplicação, principalmente, no setor industrial (Tabela 1) expõe o ambiente e o homem aos efeitos potencialmente tóxicos.

Tabela 1 - Elementos químicos e seus principais usos na indústria

Elementos Químicos	Uso Industrial	Referências
Al	Indústria de transporte, têxtil, papel, couro, farmacêutica, embalagem, utensílios, eletrodomésticos, condutores elétricos, explosivos, abrasivos, cosméticos, tintas, ligas, aditivos alimentares, tratamento de água, fundição, impermeabilização, pesticidas agrícola, dentre outros.	CCME, 1999; LEE, 2005; EPA, 2017.
As	Fundição, metalurgia, herbicida, fungicida, inseticida, pesticida, conservante de madeira, vidro, farmacêutica, esmalte, cerâmica, semicondutores elétricos, pigmentos, fogos de artifício, combustão de carvão, dentre outros.	FOREGS, 2006; CCME, 1999a; LEE, 2005.
Cd	Usado na galvanoplastia, pigmentos, estabilizadores de plástico, baterias, ligas fusíveis, solda macia e para Al, processos fotográficos, revestimento, tintas, vidro, corantes, eliminação de lodo e esgoto, metalúrgica, fundição, solventes, fertilizantes e cimentos fosfatados, rolamento de minérios, etc.	LEE, 2005; OSPAR, 2004; FOREGS, 2006.
Cu	Utilizado em liga, latão, condutor elétrico, tratamento de água, curtume, tecidos, tintas anti-incrustantes, encanamentos e tubos, moedas, conservantes de madeira, pesticidas e fungicidas, fertilizantes agrícolas, mineração, fundição, siderúrgicas, dentre outros.	CCME 1999b; LEE, 2005; FOREGS, 2006.
Cr	Fabricação de ligas e revestimentos de aço, chapeamento, cromagem, forro do tijolo para altas temperaturas, corantes, pigmentos, curtimento (couro), conservantes de madeira, dentre outros.	LEE, 2005; DHSS, 2015. CCME, 1999c
Fe	Seus usos incluem indústria química, automobilística, fertilizantes, herbicida, utensílios, mineração, dentre outros.	FOREGS, 2006
Mn	Indústria do aço, fabricação de fogos de artifício, vidro, baterias, pilha, fundição, fertilizantes, fungicidas, cosméticos, bobinas elétricas, tintas, aditivo alimentar, tratamento de água potável, aditivo de combustível, desinfetantes, dentre outros.	CDW, 2016; LEE, 2005; FOREGS, 2006.
Ni	Indústria química, processamento de alimentos, manufatura, ligas, moedas, baterias, galvanoplastia, metalurgia, chapeamento, componente elétrico, fundição, joalheria, refino de petróleo, fabricação de cimento, detergentes, dentre outros.	LEE, 2005; FOREGS, 2006; CCME, 2015.
Pb	Utilizado em bateria, aditivo de gasolina, pigmentos, ligas, munições, corantes, cerâmica, solda, têxtil (tingimento), impermeabilização, verniz, inseticida, tinta anticrustante, estabilizador de plástico, borracha, fotografia, impressão, explosivo, dentre outros.	LEE, 2005; CCME, 1999d. ATSDR, 2007.
Zn	Usado como revestimento protetor de metais, ligas, galvanoplastia, fundição, processamento de minério, tintas, preservação da madeira, catalisadores, papel fotográfico, aceleração da vulcanização da borracha (principalmente pneus), pilhas, cerâmicas, têxteis, fertilizantes, herbicidas, pigmentos, baterias, farmacêutico, revestimentos plásticos, aditivo alimentar, dentre outros.	HHS, 1994; MEDEIROS, 2012.

Fonte: A Autora, 2018.

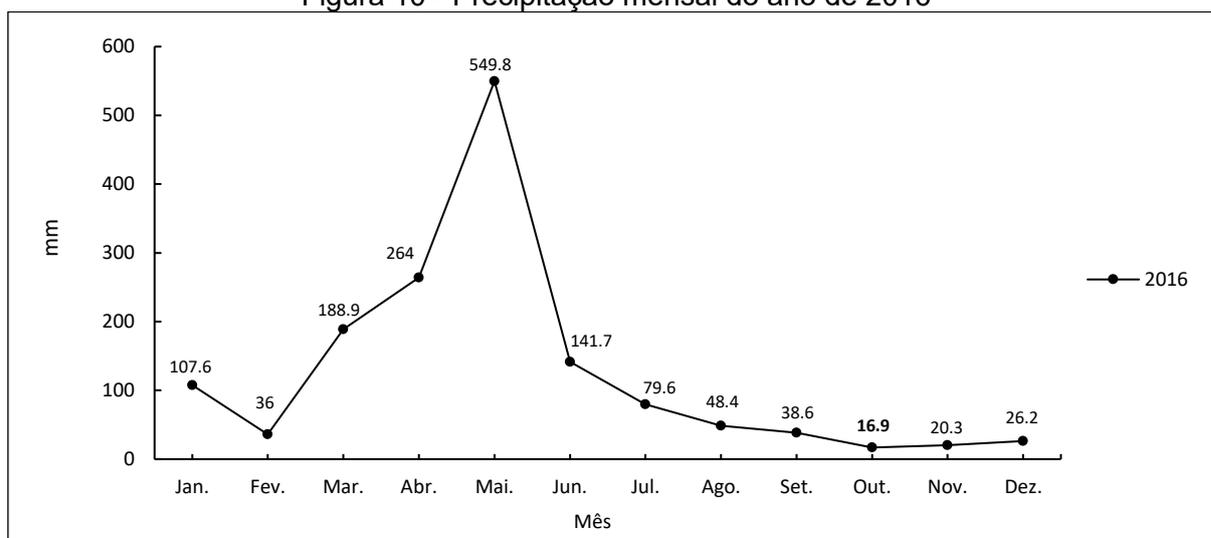
7 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo no Rio Paratibe e seu sistema estuarino contou com etapas definidas que estão descritas nos itens que seguem:

7.1 Coleta de sedimentos (superficial e testemunho) e medidas *in situ* dos parâmetros físico-químicos da água superficial

As atividades no Rio Paratibe ocorreram nos dias 15 e 17 de outubro de 2016, mês mais seco do ano (Figura 10), com a coleta de 16 amostras de sedimentos de fundo, ao longo do rio, e 04 testemunhos, sendo 01 à montante e 03 na zona estuarina. A maré de sizígia (lua cheia) atingiu 0,1m para ambos os dias (10h11min. e 11h38min. respectivamente) e a temperatura máxima registrada foi de 30 °C (13h: 15/10/2016 e 14h: 17/10/2016), sem precipitação pluviométrica (APAC, 2016). A determinação das estações de amostragens considerou a melhor distribuição estratégica para representar o Rio Paratibe e seu estuário (Figura 11), e a designação de PA1 a PA16, levou em consideração os pontos de coleta iniciados da nascente para a foz (oeste-leste) (Tabela 2).

Figura 10 - Precipitação mensal do ano de 2016



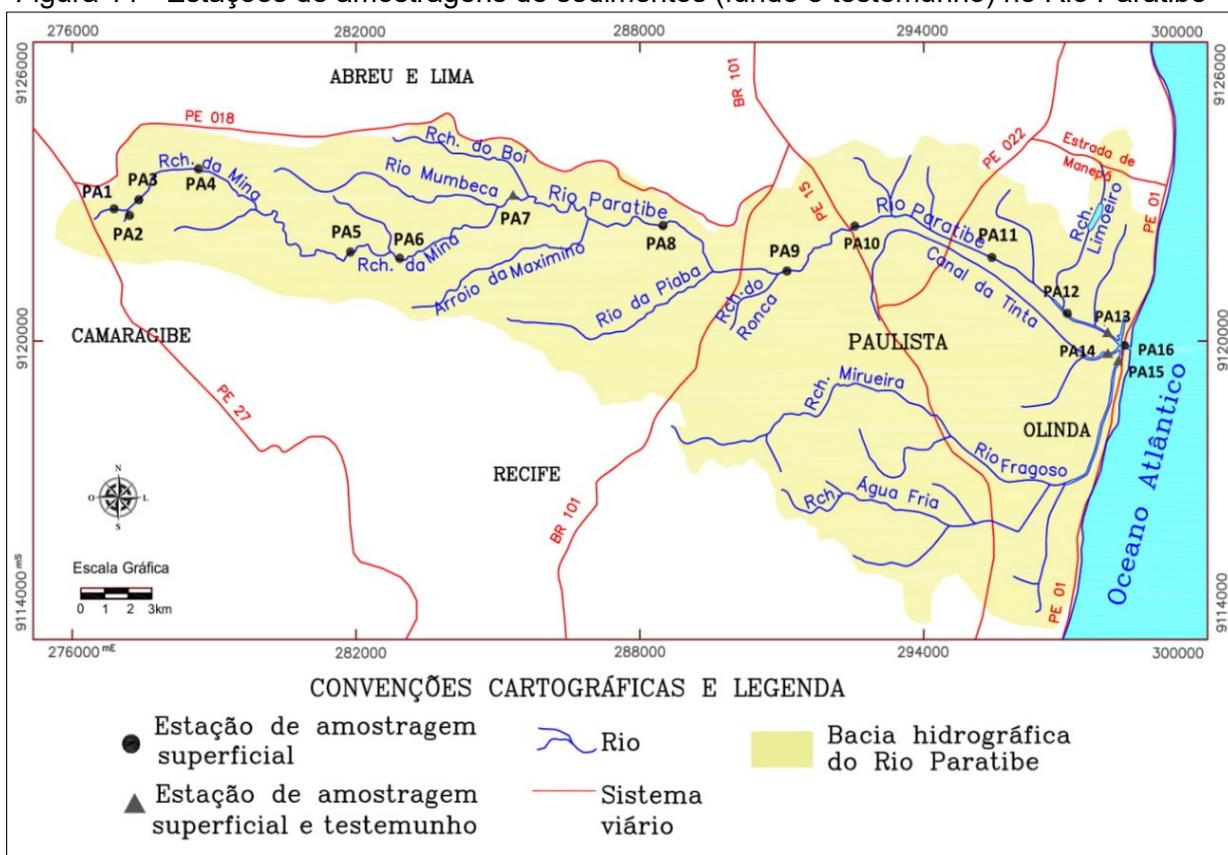
Fonte: A Autora, 2018.

*Dados do Posto 451 (Paulista/PE) da Agência Pernambucana de Águas e Clima - APAC.

Os sedimentos de fundo do Rio Paratibe foram coletados com o auxílio de uma draga do tipo Van-Veen e os testemunhos com o auxílio de um testemunhador

de PVC com 1m de comprimento e 75 mm de diâmetro, conforme metodologia adotada por Honorato (2002) e Mudroch & Ascue (1995). As amostras foram coletadas na região central do canal do rio evitando-se eventuais contaminações de solo e das margens. As amostras de fundo foram acondicionadas em sacos de coleta e os testemunhos em suporte de apoio vertical, e encaminhados para laboratório onde foram congeladas a aproximadamente -5 °C, até o momento das determinações para geração dos dados geoquímicos.

Figura 11 - Estações de amostragens de sedimentos (fundo e testemunho) no Rio Paratibe



Fonte: CPRH, 2003 adaptado.

Durante a coleta de sedimentos (fundo e testemunho) foram medidos *in situ* os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH e condutividade elétrica), das águas superficiais, com o auxílio de uma sonda portátil multiparâmetros (Hanna® – HI 8424). Todo material coletado foi encaminhado para o Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB), no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN) em Recife/PE e assim realizadas as determinações geoquímicas e geocronológicas deste estudo.

Tabela 2 - Coordenadas e referências das estações de amostragens do Rio Paratibe

Estação de Amostragem	Coordenadas (Zona 25M)		Descrição/Localidade	Data	Horário da coleta
PA1	277001 E	9122698 S	Aldeia dos Camarás – APA	17/10/2016	09:37
PA2	277103 E	9122445 S	Aldeia dos Camarás – APA	17/10/2016	10:08
PA3	277218 E	9122640 S	Aldeia dos Camarás – APA	17/10/2016	10:44
PA4	278802 E	9123421 S	Aldeia dos Camarás – APA	15/10/2016	15:59
PA5	281879 E	9121734 S	Próx. à ponte e restaurante - APA	15/10/2016	15:13
PA6	283245 E	9121703 S	Final da Estrada do Barro Branco – APA	15/10/2016	14:29
PA7	285122 E	9122728 S	Em meio a Est. do Barro Branco – APA	15/10/2016	14:01
PA8	288409 E	9122317 S	Início da Est. do Barro Branco – APA	15/10/2016	13:21
PA9	290977 E	9121427 S	Ponte Jardim Paulista/Paratibe	15/10/2016	07:28
PA10	292545 E	9122334 S	Próx. à ponte da PE15	15/10/2016	08:02
PA11	295566 E	9121619 S	Estrada de Maranguape	15/10/2016	08:37
PA12	297356 E	9120445 S	Rio Paratibe - Estuário	15/10/2016	11:37
PA13	298084 E	9119999 S	Rio Paratibe - Estuário	15/10/2016	11:10
PA14	298025 E	9120010 S	Canal da Tinta - Estuário	15/10/2016	10:28
PA15	298103 E	9119766 S	Rio Fragoso - Estuário	15/10/2016	10:04
PA16	298150 E	9119922 S	Ponte do Janga - Estuário	15/10/2016	11:53

Fonte: A Autora, 2016.

7.2 Preparação das amostras

Em laboratório as amostras de sedimentos foram descongeladas e os testemunhos seccionado a cada 3 cm. O material ainda úmido (superficiais e testemunhos) foi homogeneizado, pesado e separado em três alíquotas: a primeira para a determinação geoquímica da concentração dos elementos químicos (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn); a segunda para a datação (método do ^{210}Pb) e teores da Matéria Orgânica (M.O.) e Carbonatos Totais (C.T.); e a terceira alíquota para a determinação do % da fração argila e identificação dos minerais.

7.3 Determinação das concentrações dos elementos químicos

Neste estudo foram determinadas as concentrações totais e potencialmente biodisponíveis (parciais) dos elementos químicos, onde a extração total foi obtida pela técnica não destrutiva de raio-X e a fração parcial por lixiviação com ácido clorídrico (HCl; 0,5M), que é um reagente amplamente utilizado para determinar a fase não residual dos elementos químicos que se refere a fração potencialmente biodisponível, devido a dissolução mínima da estrutura detrital (alumino-silicato) dos

sedimentos (SHUTERLAND, 2002). A determinação da concentração total do elemento químico é muito relevante na investigação geoquímica, mas não é um indicativo de impacto ao ambiente, enquanto a concentração parcial, que neste estudo será considerada como potencialmente biodisponível, representa risco por que se refere à fração elementar do material total que está ambientalmente disponível para assimilação pelos organismos (PEIJNENBURG et al., 1997). Daí a importância de obter não somente a concentração total do elemento químico, mas também a sua fração potencialmente biodisponível.

Na determinação da concentração total do Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn as amostras homogeneizadas foram secas em estufa (40°C), cominuídas (0,063mm) com auxílio de almofariz e pistilo, pesadas (1g), encapsuladas em anéis de polietileno e vedados com filme de polipropileno, próprio para leitura em vácuo por EDX. A fração total foi definida pela técnica analítica nuclear de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX-RF) com equipamento da Shimadzu Scientific Instruments Inc. (EDX-720) (Figura 12). O EDX baseia-se nas medidas da emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. No EDX-RF um tubo de ródio (Rh) produz raios-X que irradiam a amostra. Os átomos dos elementos químicos nas amostras 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 (FERNANDEZ et al., 2017).

Figura 12 - Equipamento de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)



Fonte: A Autora, 2018.

*Equipamento Shimadzu Scientific Instruments Inc. (EDX 720).

Na determinação da fração potencialmente biodisponível do Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn as amostras foram homogeneizadas e ainda úmidas peneiradas (*nylon*® 63 µm) para se obter a fração fina (silte+argila), cuja fração retém reconhecidamente a maior concentração dos elementos químicos nos sedimentos. O material fino obtido foi seco em estufa (40°C), cominuído (almofariz de porcelana e pistilo), pesado (0,5g), lixiviado com ácido clorídrico (HCl) 0,5 M, e mantido sob agitação por 1 hora. Em seguida o material lixiviado foi filtrado (papel de filtro - faixa azul), transferido para frasco de polietileno, de acordo com a metodologia de Sutherland (2002), e encaminhadas para determinação.

As frações potencialmente biodisponíveis de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), utilizando o equipamento Varian® (GT 110) (Figura 13A), e o As por Espectrometria de Absorção Atômica por Forno Grafite (GF AAS), como atomizador eletrotérmico, com o equipamento Varian® (GTA 120) (Figura 13B). A absorção atômica é baseada na medição da absorção da radiação por átomos livres, onde a quantidade total da absorção depende do número de átomos livres presentes e do 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 a habilidade dos átomos em absorver e a geração e perda dos átomos livres provenientes de uma população de átomos (CANTLE, 1982).

Figura 13 – Equipamentos usados na determinação dos elementos químicos



Fonte: A Autora, 2018.

*(A) Espectrometria de Absorção Atômica por Câmara Grafite (GF AAS) da Varian® (GT110); (B) Espectrometria de Absorção Atômica por Forno Grafite (GF AAS) da Varian® (GT120).

7.4 Geocronologia (^{210}Pb) e estimativa da Taxa de Sedimentação

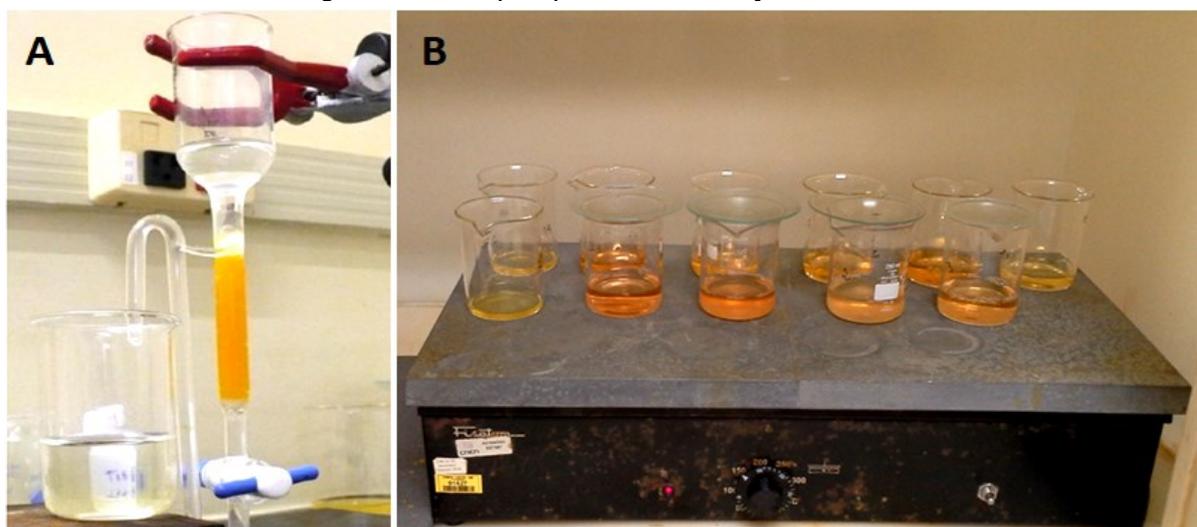
A geocronologia foi determinada pelo método ^{210}Pb adotado por Godoy et al. (1998) e Honorato (2002), que envolve a dissolução da amostra, separação e purificação sucessivas utilizando carreadores de Pb e Ba para a detecção quantitativa dos precipitados e perdas nas diversas etapas (ROBBINS & EDINGTON, 1975; DURHAM & JOSHI 1980; RAVICHANDRON ET AL. 1995). Esse método tem sido amplamente usado para a datação de sedimentos depositados em ambientes aquáticos em torno de 100 a 150 anos e estimar a taxa de sedimentação (KOIDE *et al.*, 1973; MATSUMOTO, 1975; APPLEBY & OLDFIELD, 1978).

A datação iniciou com a lixiviação de 5g de sedimento seco e macerado com 100 ml de ácido bromídrico (HBr) de molaridade 0,5M, e 1g de cloridrato de hidroxilamina, cuja mistura foi mantida sob agitação por 12 horas. A finalidade do HBr foi para adequar o pH à lixiviação do ^{210}Pb , permitindo a separação seletiva do radionuclídeo (por troca catiônica), enquanto a hidroxilamina foi adicionada devido ao ^{210}Pb poder estar associado com óxidos de Mn e Fe (complexando-os neste processo). Em seguida 1 ml do carreador de Pb (20mg/mL) foi adicionado à solução, objetivando-se o arraste quantitativo de radionuclídeos ^{210}Pb e para quantificação do rendimento químico final. A solução obtida foi filtrada em coluna de troca iônica contendo a resina (Resina DOWEX 1x8 Clorídrica 50-100 mesh básica) (Figura 14A). Durante essa etapa o ^{210}Pb fica retido na resina, separando-se de elementos (Cs, U, Th, Ba, Ra e Po) que interferem na análise radiométrica. Na sequência o Pb foi eluído para um béquer com 100 mL de ácido nítrico (HNO_3), aquecido em chapa, evaporando quase à secura (Figura 14B), e depois avolumadas até 50 ml de água desionizada (condutividade de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$).

O pH da solução foi ajustado entre 4,5-5,0 com acetato de amônia ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) a 40%. Em seguida a solução foi aquecida até ebulição e adicionados 2 ml de cromato de sódio (Na_2CrO_4) para a precipitação como cromato de chumbo (PbCrO_4), com o objetivo de coagular e se tornar de mais fácil separação. Após o resfriamento o precipitado foi filtrado em sistema do tipo Millipore (Figura 15A), utilizando-se filtro de papel de celulose ($0,45\mu\text{m}$ de abertura de poro), previamente tarado. O filtro com material depositado (Figura 15B) foi seco (80°C por 20 min. em estufa), pesado (para determinação do rendimento químico), coberto com adesivo transparente, e reservados durante 10 dias, tempo para os elementos

químicos (^{210}Pb e ^{210}Bi) entrarem em equilíbrio.

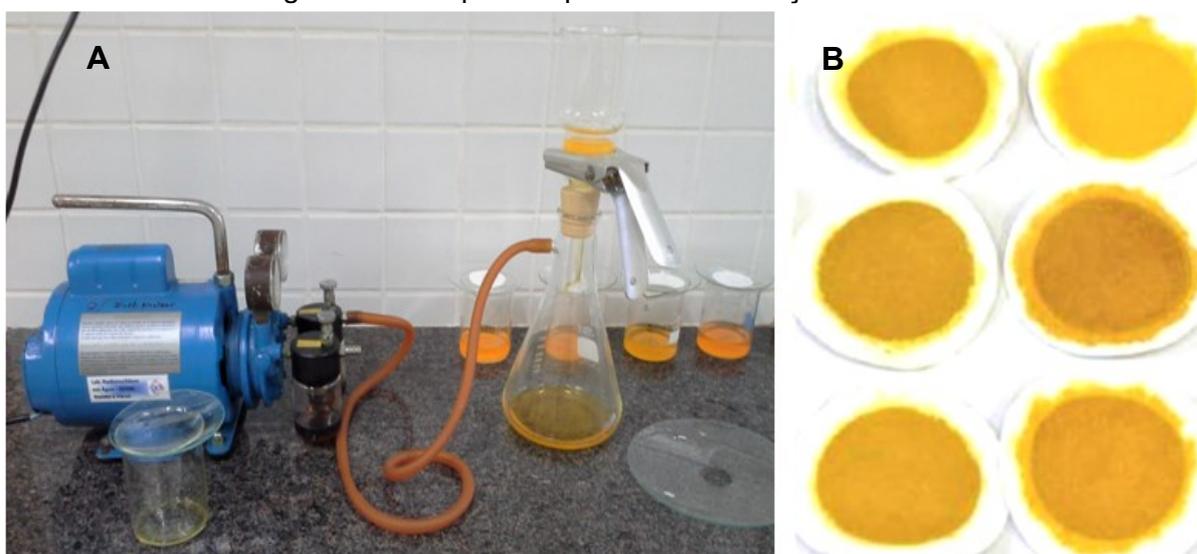
Figura 14 – Etapas para determinação do ^{210}Pb



Fonte: A Autora, 2017.

*(A) Extração do ^{210}Pb pela coluna de troca catiônica (Foto de Arruda, 2010); (B) Solução sendo aquecida e evaporada em chapa.

Figura 15 – Etapa final para a determinação do ^{210}Pb



Fonte: A Autora, 2017.

*(A) Solução sendo filtrado em sistema do tipo Milipore; (B) Precipitado de ^{210}Pb após filtrado e retirado do sistema Milipore (0,45 μm).

Após os procedimentos descritos, foi realizada a leitura no Contador Proporcional de Fluxo Gasoso, tipo Canberra® S5XLB (Figura 16) para medidas de partículas alfa (α) e beta (β), conforme a metodologia proposta por Godoy et al. (1998). A determinação da idade e taxa de sedimentação dos sedimentos foi baseado nos modelos de Goldberg (1963) e Appley & Oldfield (1978) e descritos por

Figueira et al. (1998) e Saito et al. (2001) que se baseia no princípio do decaimento ^{210}Pb , um radioisótopo natural com meia-vida de 22,3 anos ($t_{1/2} = 22,3$ anos), cujos valores obtidos foram calculados obedecendo o método CIC (Constant Initial Concentration) proposto por Appleby e Oldfield (1978).

Figura 16 - Determinação do ^{210}Pb



Fonte: Arruda, 2010.

*Contador Proporcional de Fluxo Gasoso (Canberra® - S5XLB).

7.5 Determinação da Matéria Orgânica (MO) e Carbonatos Totais (CT)

As determinações dos teores de Matéria Orgânica e de Carbonato Totais nas amostras foram feitas por calcinação, de acordo com a metodologia adotada por Kralik (1999), devido a esses parâmetros reconhecidamente reterem preferencialmente elementos químicos.

As amostras secas, em temperatura ambiente, foram desagregadas (com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana) e peneiradas (peneira de nylon® de 2 mm) para eliminação impurezas (madeiras, folhas, seixos, dentre outros). Na determinação da MO uma alíquota de 1g de cada amostra, foi disposta em cadinho de porcelana e inserida em estufa a 105°C por 16h e em seguida a 360°C por 2h. Após este período as amostras foram resfriadas, em dessecador, e pesadas, onde foi obtido o peso seco (sem água adsorvida). A diferença entre os pesos obtidos foi considerada igual à quantidade de MO calcinada (que sofreu combustão) e expressos em percentuais.

Na determinação dos CT as mesmas amostras, em cadinhos, foram inseridas na mufla à temperatura de 1.050°C por 1 hora, em seguida resfriadas (dessecador) e pesadas. O teor do Carbonato Total foi determinado pela diferença entre os pesos das amostras calcinadas a 360 e 1.050°C, expresso em percentual, e corresponderam à quantidade de carbonatos liberado nas amostras.

7.6 Determinação da Fração Argila (FA)

A determinação da fração argila foi realizada no Laboratório de Oceanografia Geológica (LABOGEO) do departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) cujos dados foram obtidos por peneiramento via úmido, conforme metodologia descrita por Suguio (1973).

As amostras de sedimentos foram secas, em temperatura ambiente, desagregadas (manualmente), pesadas (30g) e oxidadas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 10%) para eliminação total da matéria orgânica. Posteriormente as amostras foram lavadas, filtradas (papel filtro qualitativo 80g e diâmetro de 33 cm), secas em estufa (60°C) e pesadas. Nesta etapa identificou-se o percentual de matéria orgânica total da amostra pela diferença entre os pesos (seco) antes e após ataque com o peróxido (CARVER, 1971). Posteriormente este material foi submetido à técnica de peneiramento úmido (peneira de 0,063mm) separando-se as frações de granulação fina (silte e argila) da granulação areia.

Para a determinação da fração argila foi realizado o ensaio de sedimentação (pipetagem) (Figura 17), onde o material seco (após eliminação da matéria orgânica) foi peneirado via úmido (0,063mm) e adicionado 1g do antifloculante Pirofosfato de Sódio Decahidratado (Na₄P₂O₇.10H₂O), para impedir a floculação das argilas. A obtenção dos finos (silte e argila) se deu através da velocidade terminal das partículas em meio aquoso, tomando-se como base a lei de Stokes, que correlaciona à velocidade de queda das partículas com o seu diâmetro em meio líquido. Sendo assim após a pipetagem, as frações foram secas (60°C em estufa) e pesadas. O material restante ao peneiramento úmido (fração areia), foi seca em estufa (60° C), pesada, submetida ao processo de peneiramento seco em agitador de peneiras (jogo de peneiras de intervalo de ½ phi) por 12 minutos em uma vibração de potência 3 (Figura 18) e todas as frações separadas pelo agitador de peneiras foram pesadas.

Figura 17 - Ensaio de sedimentação (pipetagem) para obtenção da fração fina



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 18 - Determinação da fração arenosa em Agitador de Peneiras com Batida Intermitente (ROTAP)



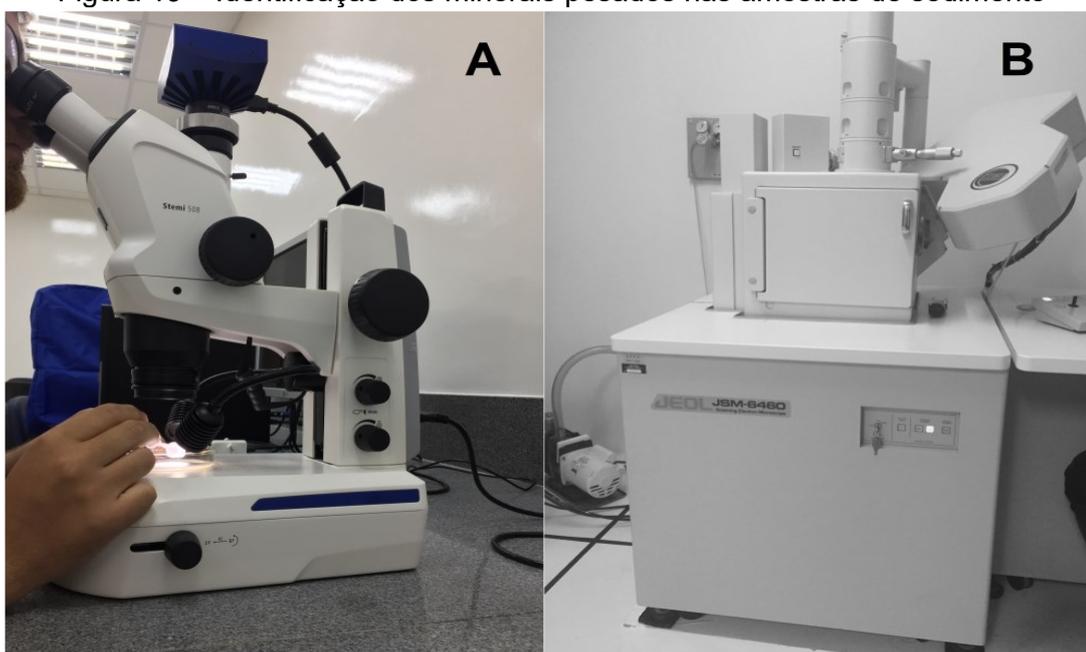
Fonte: A Autora, 2018.

Os dados obtidos durante as etapas descritas foram tratados no programa Sysgran® segundo os parâmetros estatísticos propostos por Folk & Ward (1957) e classificação textural de Shepard (1954), que permitiu a obtenção do diâmetro médio, grau de seleção, assimetria, curtose, além dos teores de grânulos, areia e fração fina (silte e argila).

7.7 Identificação dos minerais pesados

A identificação dos minerais pesados nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe foi determinada por concentrado de bateia com separação manual dos grãos em lupa binocular (Carl Zeiss®, Modelo Stemi 508) e identificados em Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (Jeol®, Modelo JSM-6460) (Figura 19).

Figura 19 – Identificação dos minerais pesados nas amostras de sedimento



Fonte: A Autora, 2018.

*(A) Lupa Binocular; (B) Microscópio Eletrônico de Varredura.

7.8 Controle de qualidade dos procedimentos das análises geoquímicas

A qualidade do procedimento foi mantida utilizando-se ácido de alto grau de pureza (ácidos P.A. destilados) e água desionizada com condutividade elétrica de $18,2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Todo material utilizado (vidrarias, espátulas, frascos de PVC, etc.) foi descontaminado por imersão em solução aquosa de Extran® a 5% por 24 h, enxaguando-se exaustivamente com água desionizada ($18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$). Em seguida foram imersos em solução de ácido nítrico (10%) por 24h, enxaguados e secos em capelas de fluxo laminar. O cuidado no procedimento minimiza os riscos de contaminação das amostras.

Para avaliação da exatidão dos resultados utilizou-se material certificado SRM 2911 Montana Soil (*Trace elements in soil*), digerido com a mesma técnica usada na

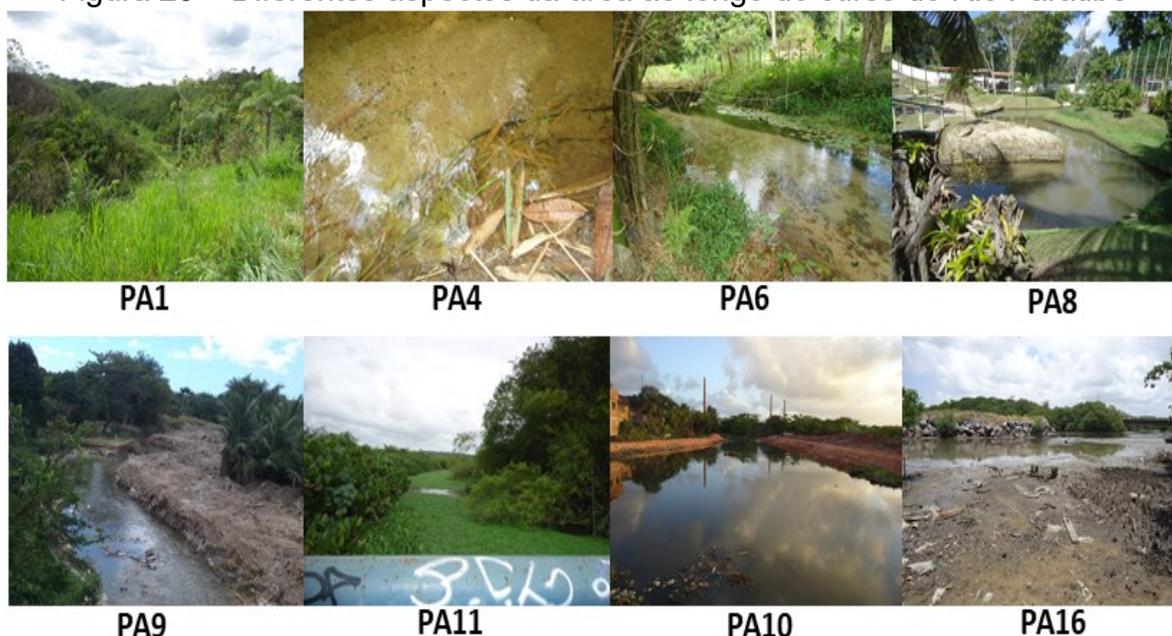
digestão das amostras. Os dados obtidos pelo padrão utilizado demonstraram que o Pb e Cd corresponderam aos intervalos estabelecidos pelo fabricante, enquanto nos demais elementos, que estão fortemente ligados aos silicatos, o procedimento extraiu valores abaixo dos intervalos do material de referência. E para melhor representação dos resultados, as amostras foram analisadas em triplicatas e suas concentrações determinadas como a média aritmética dos valores obtidos.

A concentração mínima de um analito que pode ser declarada maior do que o branco, em nível de 95% de confiança, (BRASIL, 2011) foi determinado pelo Limite de Detecção (LD) através da equação: $LD = X + 3.(S)$, onde X é média de dez brancos e S é o desvio padrão dos brancos, segundo a recomendação do INMETRO (2003).

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados geoquímicos analisados nas amostras de sedimentos de fundo das 16 estações de amostragens superficiais (PA1 a PA16) e 3 testemunhos (PA13, PA14 e PA15) foram reunidos e dispostos no Apêndice A. Nas discussões acerca dos dados de superfície, foram levados em consideração os dois ambientes principais em que o Rio Paratibe está inserido (Figura 20). O primeiro, mais a montante, abrangendo uma Área de Proteção Ambiental (APA Aldeia-Beberibe), onde estão às estações de PA1 a PA8. E o segundo se situa a jusante da rodovia BR-101 até o estuário, sendo composto pela zona urbano-industrial, intercalados por remanescentes de mata (Reservas de Florestas urbanas – FURB's e APA Estuarina) onde se localizam as estações de PA9 a PA16.

Figura 20 – Diferentes aspectos da área ao longo do curso do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2016.

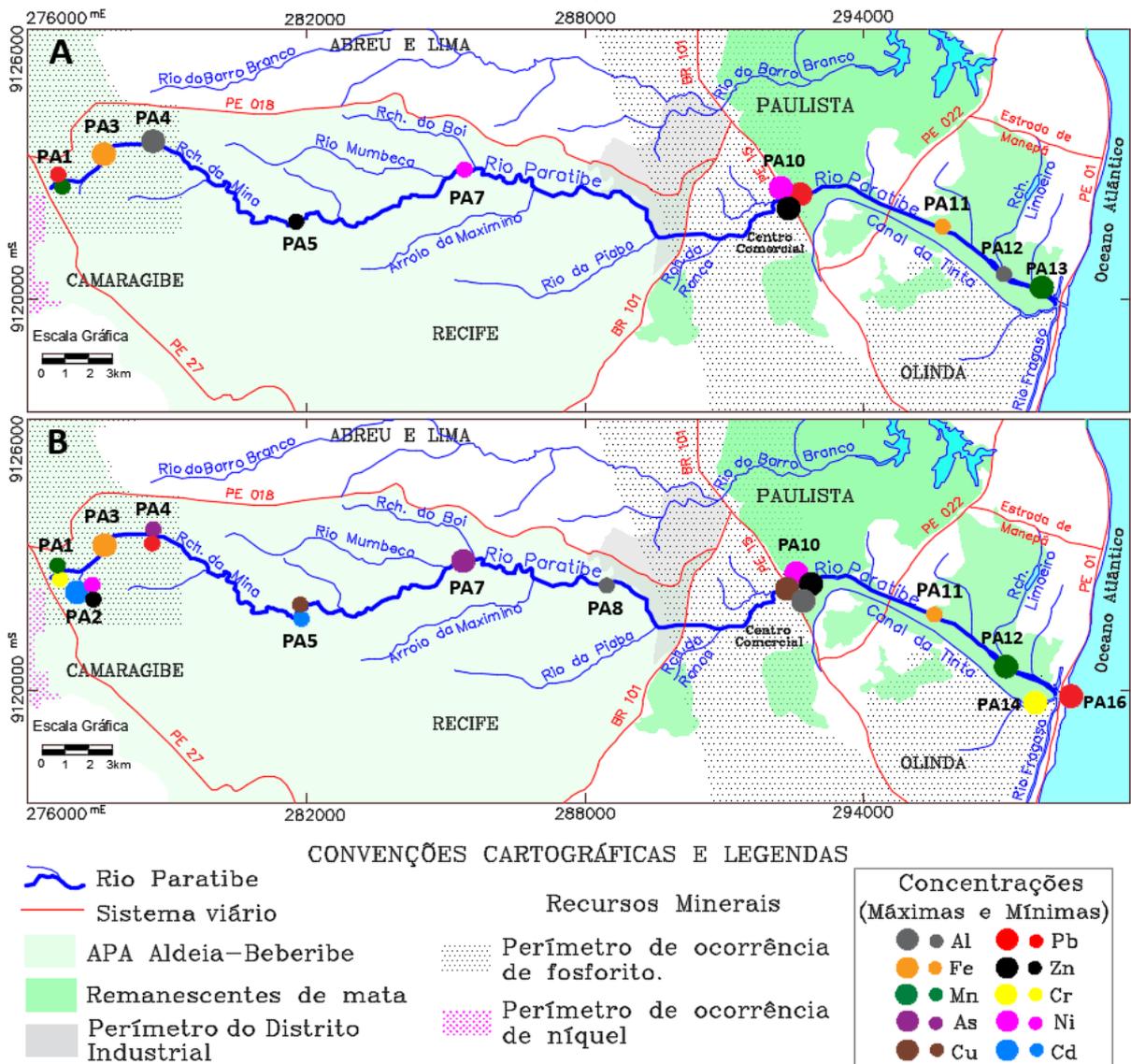
*APA Aldeia-Beberibe (PA1, PA4, PA6, PA8) e zona urbano-industrial (PA9, PA10, PA16).

8.1 Elementos químicos nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe e as comparações com os rios circunvizinhos, com os valores de *background* em Pernambuco e com os padrões de agências ambientais

Os resultados dos elementos químicos nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe apresentaram variações nas concentrações totais e potencialmente

biodisponíveis (Apêndice A). Os valores de Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (potencialmente biodisponível) e de Mn, Ni, Pb e Zn (total) apresentaram máximas (picos) concentrações a partir da estação PA10 (em direção ao estuário) que se insere em área urbana e industrial, enquanto as menores concentrações ocorreram predominantemente na região da APA (Figura 21).

Figura 21 - Concentração máxima e mínima dos elementos químicos por estação de amostragem



Fonte: A Autora, 2018.

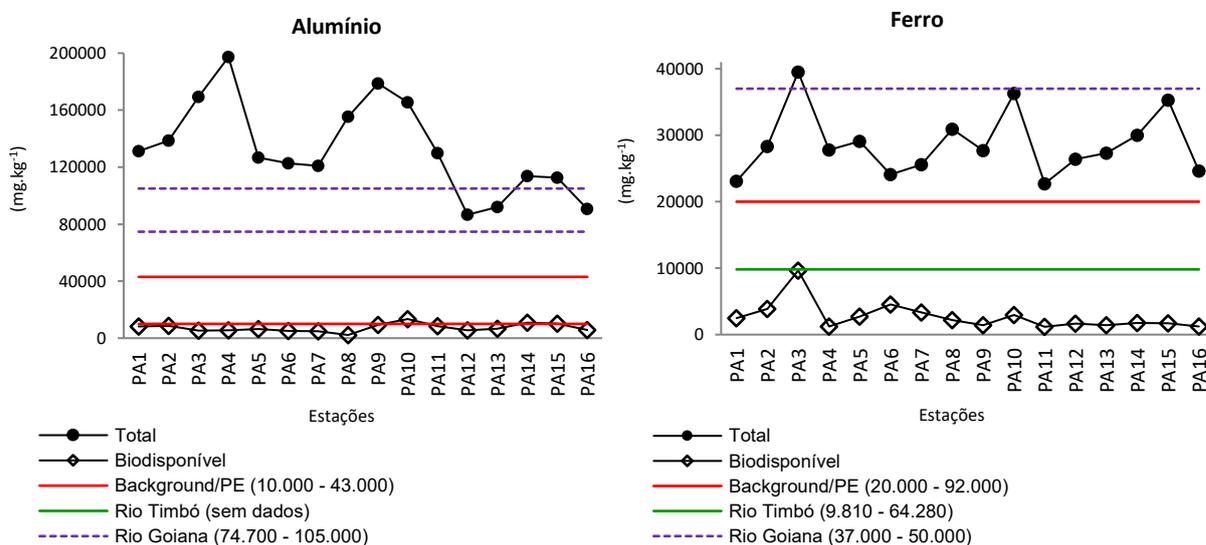
*(A) Extração Total; (B) Fração Potencialmente Biodisponível.

Dados compilados de Saad, 1974; Rezende, 1994; e CPRH, 2003 e 2012.

Na comparação entre as concentrações do Rio Paratibe com os valores (totais) do *background*/PE, observou-se que o Fe, Mn, Ni (total), e o Al, Fe, Mn, As, Cu, Pb, Cr e Ni (potencialmente biodisponível) apresentaram predominantemente

concentrações no Rio Paratibe abaixo ou comparáveis aos níveis do *background/PE* (Figuras 22 a 30). Já o Al (total) e Cd (potencialmente biodisponível) se destacaram por ultrapassar os valores máximos do *background/PE*, em todas as estações de amostragens (Figuras 22 e 30). E por fim as concentrações do Pb (total) e o Zn (total e potencialmente biodisponível) apresentaram-se, em determinadas estações de amostragens, valores superiores aos níveis do *background/PE*, principalmente a partir da estação PA9, que se insere em zona urbana-industrial e estuarina (Figuras 26 e 27). Na comparação entre o Rio Paratibe e os rios Goiana e Timbó, observou-se que as concentrações de Al, Pb e Zn (nas frações totais) foram de comparáveis a superiores aos do Rio Goiana (Figuras 22, 26 e 27), enquanto as concentrações de Fe, Mn, Pb, Zn e Ni (nas frações totais) mantiveram predominantemente comparáveis ou superiores aos do Rio Timbó (Figuras 22, 23, 26, 27 e 29). E na fração potencialmente biodisponível as concentrações de Cr e Cd mostraram-se comparáveis ou superiores aos do Rio Goiana (Figuras 28 e 30), enquanto os valores de Cu foram comparáveis ou superiores aos do Rio Timbó (Figura 25).

Figura 22 - Concentrações de Al e Fe (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparados aos valores de *background/PE* e dos rios Goiana e Timbó

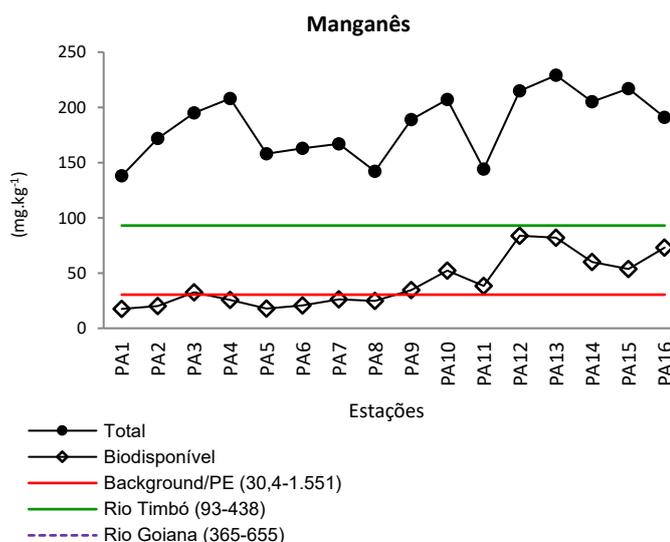


Fonte: A Autora, 2018.

A comparação das concentrações obtidas no Rio Paratibe com os valores do *background/PE* e dos rios Goiana e Timbó demonstraram que a qualidade ambiental do Rio Paratibe apresenta sinais de comprometimento na zona urbana-industrial com relação aos elementos estudados. As concentrações dos elementos químicos

detectados se assemelharam aos dos rios Timbó e Goiana, que nos estudos de Noronha (2008), Souza (2013b) e Carvalho (2014) concluíram evidências claras de influências antrópicas com necessidade, em aspectos gerais, de controle e monitoramento.

Figura 23 - Concentrações de Mn (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE e dos rios Goiana e Timbó.



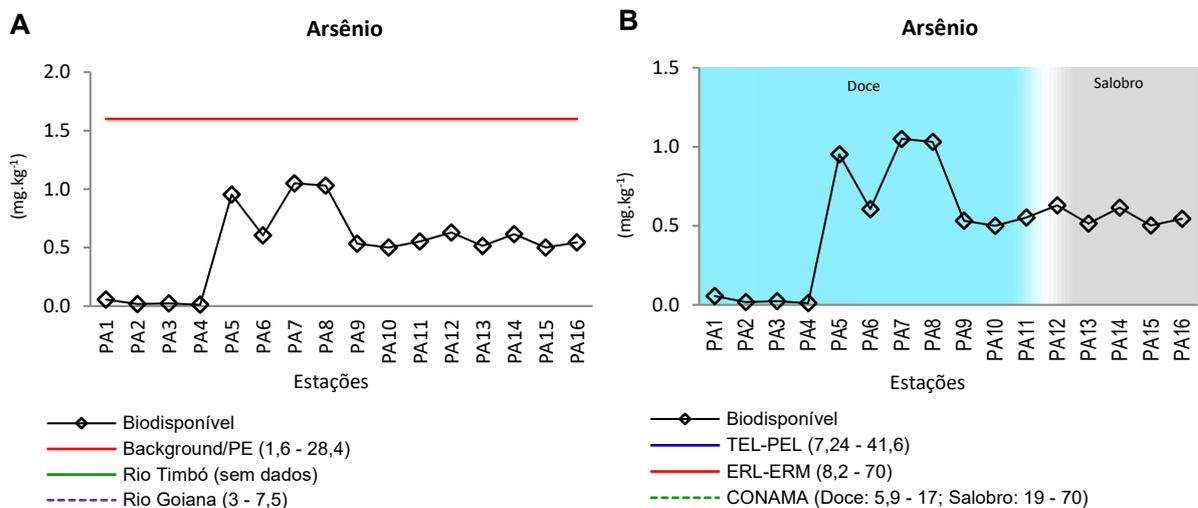
Fonte: A Autora, 2018.

Para indicar se as concentrações dos elementos químicos nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe oferecem riscos e/ou podem comprometer à qualidade do ambiente foi realizada a comparação entre os resultados deste estudo, com os Valores-Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) adotados pelas agências ambientais: CONAMA, CCME (TEL/PEL) e USEPA (ERL/ERM) (Apêndice B). Esses valores-guias delimitam intervalos de probabilidade de ocorrência de risco, onde as concentrações abaixo do intervalo mínimo indicam que raramente haverá efeito danoso ao ambiente; os valores inseridos nos intervalos de probabilidade de risco sugerem algum tipo de efeito adverso; e os valores acima do intervalo máximo indicam forte tendência a impacto.

Neste contexto observou-se que em determinadas estações, principalmente, a partir da PA9 em direção ao estuário, as concentrações de Cu, Cd (potencialmente biodisponível), Pb, Ni (total) e Zn (total e potencialmente biodisponível) se inseriram em intervalos de efeitos adversos ao ambiente (Figuras 25 a 30). Cabe destacar que o Cd, Cu, Zn apresentaram concentrações em níveis de riscos de biodisponibilidade.

As concentrações totais dos elementos químicos em sedimentos não são indicativos diretos de efeitos danosos ao ambiente, entretanto indicam riscos se estiverem, particularmente, na fração potencialmente biodisponível. Uma vez que a biodisponibilidade se refere ao elemento que está prontamente disponível para interagir com um alvo biológico e pode ser bioacumulado (ADRIANO, 2001; PALLER & KNOX, 2013).

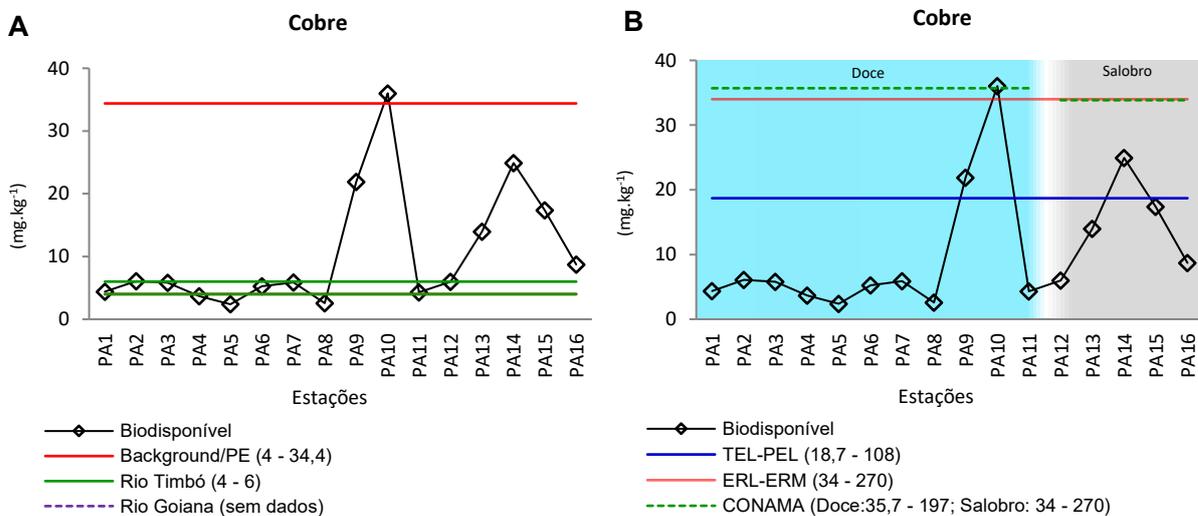
Figura 24 - Concentrações de As no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de As (biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rio Goiana; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

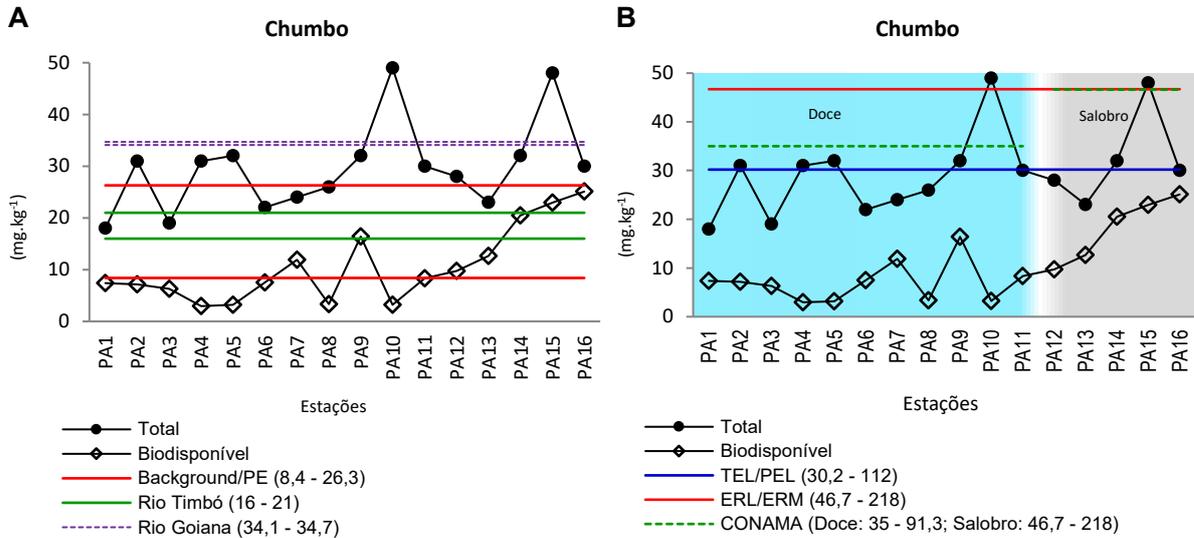
Figura 25 - Concentrações de Cu no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Cu (biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rio Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

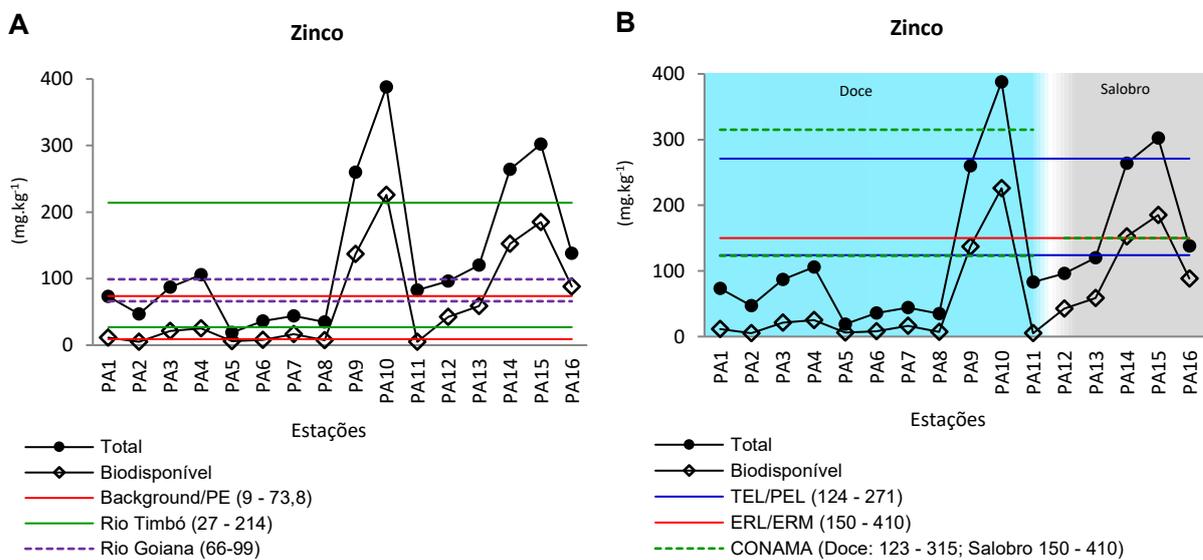
Figura 26 - Concentrações de Pb no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Pb (total e biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rios Goiana e Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

Figura 27 - Concentrações de Zn no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



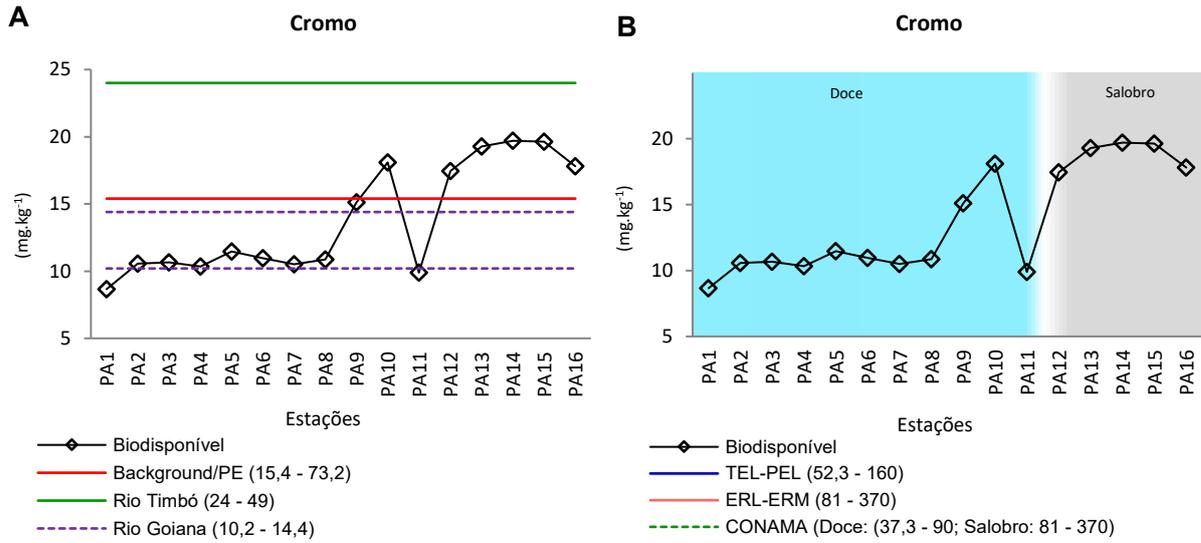
Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Zn (total e biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rios Goiana e Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

Diante do exposto evidencia-se que no Rio Paratibe há elementos químicos (Cu, Zn e Cd) em níveis de risco, principalmente, pelas elevadas concentrações na fração potencialmente biodisponível, onde o elemento está prontamente disponível para assimilação pelos organismos e assim participar da cadeia trófica. Cabe ressaltar que ao longo de todo o rio ocorreram máximas concentrações de Pb, Zn e

Ni (total), e de Al, Cu, Zn e Cd (potencialmente biodisponível) pontualmente na estação PA10 que se insere a jusante da região industrial e na zona urbana (centro comercial do Paulista), sendo este ponto considerado o mais vulnerável da área de estudo.

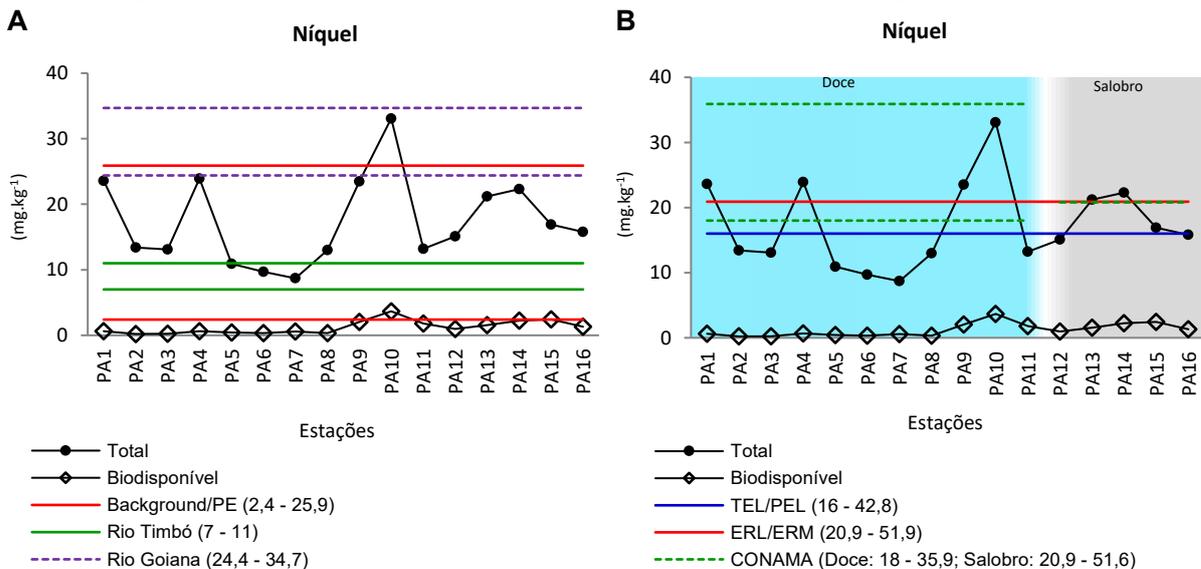
Figura 28 - Concentrações de Cr no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Cr (biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rios Goiana e Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

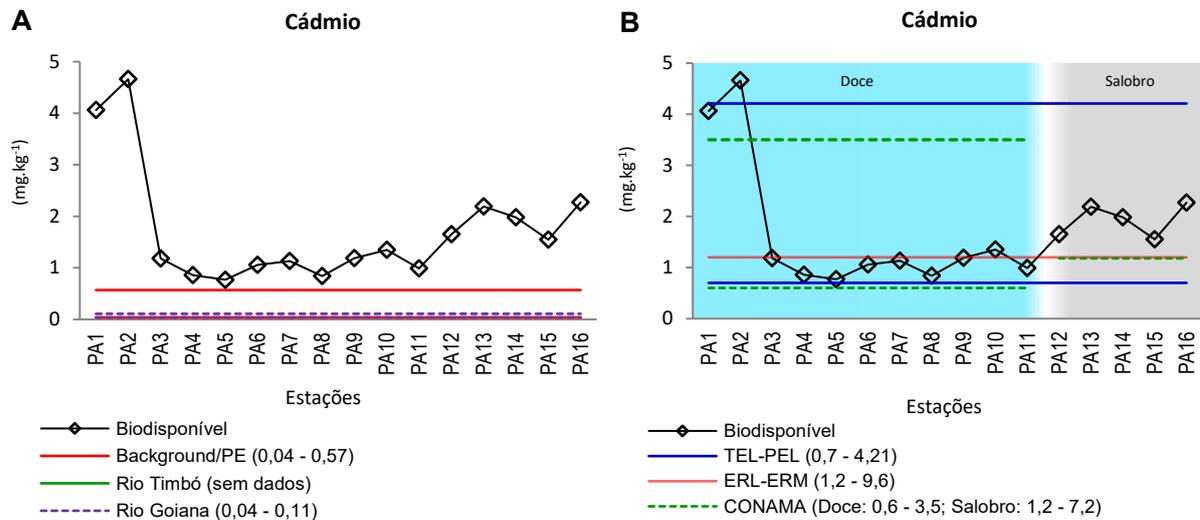
Figura 29 - Concentrações de Ni no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Ni (total e biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rios Goiana e Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

Figura 30 - Concentrações de Cd no Rio Paratibe comparados aos valores de background/PE, dos rios Goiana e Timbó, e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações de Cdi (biodisponível) e os valores de: (A) Background/PE, rios Goiana e Timbó; (B) Padrões do CCME (TEL/PEL), USEPA (ERL/ERM) e CONAMA.

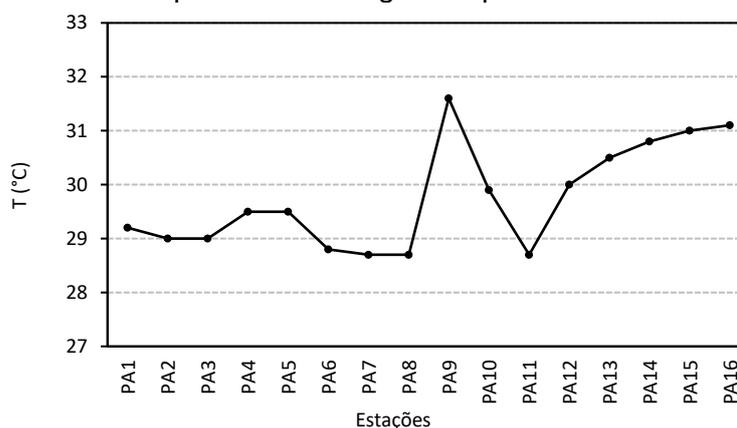
8.2 Parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do Rio Paratibe

Nas águas superficiais do Rio Paratibe foram determinadas a temperatura o potencial hidrogeniônico (pH) e a condutividade elétrica (Apêndice C). Os resultados obtidos foram comparados aos valores da Agência de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH), que realiza monitoramento sistemático (disponível em <http://www.cprh.pe.gov.br>) nas águas superficiais doces, bem como foram comparados aos padrões brasileiros determinados pela Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A temperatura mínima detectada nas águas superficiais do Rio Paratibe foi de 28,7°C (estações PA7 e 8) e a máxima de 31,6 °C (estação PA9) (Figura 31). Observou-se que os menores registros ocorreram entre as estações PA1 e PA8 (28,7 a 29,5°C) inserida na região da APA Aldeia-Beberibe (com sinais de degradação), e houve tendência à elevação em direção à foz, a partir da estação PA9 até PA16 (de 28,7 a 31,6°C), que abrange a zona urbano-industrial e estuarina intercalada por Reservas de Floresta Urbana (muito degradadas). De acordo com Chapman & Kimstach (1996) a temperatura das águas superficiais é naturalmente influenciada pela latitude, altitude, estação do ano, período do dia, vento, taxa de fluxo e profundidade. Entretanto sua elevação também pode advir de processos antrópicos como: esgoto, descarga de efluentes industriais, represamento de água e

desmatamentos na área de drenagem (PERCEBON et al., 2005), conforme observados na área de estudo. Sendo assim as temperaturas registradas no Rio Paratibe refletem as características locais e se elevam em conformidade com o ambiente em que se insere.

Figura 31 – Temperaturas das águas superficiais do Rio Paratibe



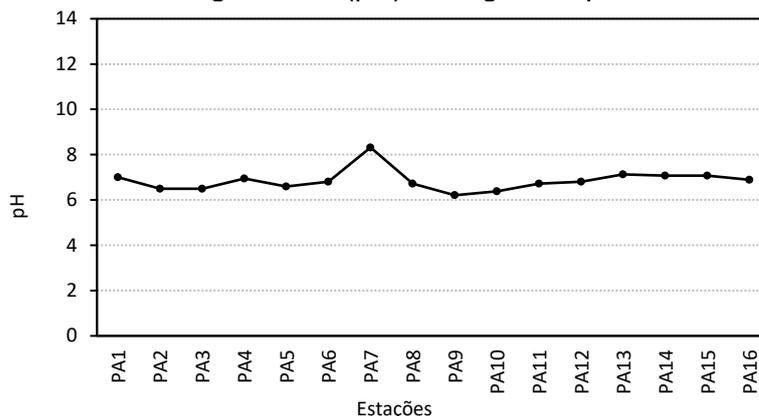
Fonte: A Autora, 2017.

Os valores de temperatura, obtidos neste estudo, também foram detectados no monitoramento periódico do Rio Paratibe da CPRH (2001 a 2016) (Apêndice C), que variaram de 24° a 32°C nas águas doces (salinidade $\leq 0,2$ ‰). E condições semelhantes às temperaturas estuarinas do Rio Paratibe foram identificadas no estuário do rio Timbó (Paulista/PE), com máximas de 32°C (período de estiagem - dez/2007 e jan/2008), em baixa-mar (NORONHA et. al., 2010). A temperatura da água é um fator importante porque afeta processos físicos, químicos e biológicos nos corpos hídricos e pode tornar alguns compostos mais tóxicos (ACE, 2018) e à medida em que há elevação ocorre aumento das reações químicas, evaporação, volatilização de substâncias, e solubidade dos minerais, e em contrapartida diminui a solubilidade dos gases na água (O₂, CO₂, N₂, CH₄ e outros) (CHAPMAN & KIMSTACH, 1996).

Os dados do pH no Rio Paratibe apresentaram uma variação de 6,2(PA9) a 7,1(PA13), com destaque para o valor de 8,3 na PA7 (Figura 32). As águas superficiais mostraram-se de levemente ácidas a neutras. O pH de 8,32 (correspondente a PA7) destacou-se dentre os demais valores por representar o ponto do rio com águas alcalinas. O pH da água (medida ácido-base) é naturalmente controlado pelo equilíbrio entre os íons de dióxido de carbono e os carbonatos e bicarbonatos (WHO, 2007). De acordo com Chapman e Kimstach (1996) o aumento

do pH, em geral, se relaciona à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos (compostos inorgânicos) que removem íons (H^+) elevando o pH. Entretanto cabe destacar que naturalmente as águas doces podem apresentar pH entre 4 e 9 (KRAUSKOPF & BIRD, 1995), as estuarinas de 7 a 7,5 (condições favoráveis aos organismos variam de 6,5 a 8,5) e as salinas variam de 8 a 8,6 (EPA, 2006).

Figura 32 – Potencial Hidrogeniônico (pH) das águas superficiais do Rio Paratibe



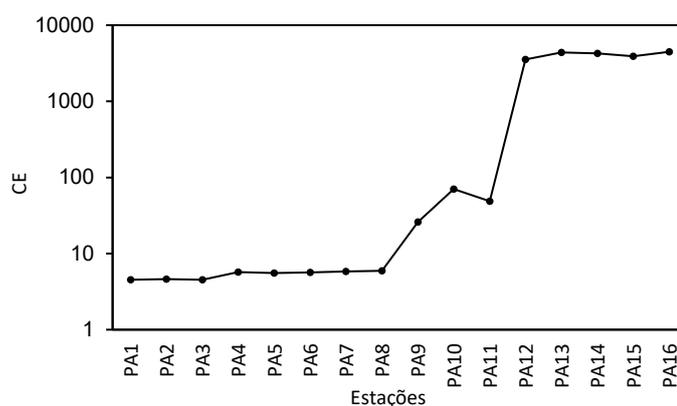
Fonte: A Autora, 2017.

Os valores de pH detectados no Rio Paratibe também foram obtidos pela CPRH, em monitoramento sistemático de 2001 a 2016 (variando de 6,08 e 7), além de encontrarem-se em conformidade com os padrões brasileiros do CONAMA (Resolução 357/2005) que estabelece os limites de pH entre 6-9; 5-9; e 6,5-8,5 para as águas doces (classes I a IV); salobras (classe IV); e salinas (classes I a III), respectivamente (Apêndice C).

Os resultados da Condutividade Elétrica (CE) variaram de 45,3 $\mu S/cm$ (PA1) a 44.700 $\mu S/cm$ (PA16), que correspondem a nascente e estuário respectivamente. Na região da APA (PA1-PA8) predominaram as menores concentrações (45,4 a 59,1 $\mu S/cm$), a jusante do distrito industrial e em área urbanizada (PA9-PA16) houve um aumento considerável da CE ($\geq 260 \mu S/cm$), e na região estuarina (PA12 a PA16) foram identificados os maiores valores da CE (35.500 a 44.700 $\mu S/cm$), que reflete a presença da água do mar (Figura 33). O aumento da CE pode ocorrer pela presença de águas salinas (ricas em sais dissolvidos), bem como por lixiviação e descargas industriais (TIWARI, 2015). De acordo com a EPA (2001; 2006) a elevada concentração de sais aumenta a CE e pode ter de origem natural (geológica) ou antrópica (efluentes urbano-industriais). A CE é alterada a depender do número de íons em solução devido à presença de sólidos inorgânicos dissolvido, tais como os

ânions de cloreto, nitrato, sulfato, carbonatos e fosfato (íons que carregam carga negativa e podem aumentar a CE), ou os cátions de sódio, magnésio, cálcio, ferro e alumínio (íons que carregam carga positiva), bem como por compostos orgânicos como óleo, fenol, álcool e açúcar (substâncias apolares que não se ionizam) que não conduzem bem a corrente elétrica e, portanto, diminuem a condutividade da água.

Figura 33 – Condutividade Elétrica (CE) das águas superficiais do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

*Escala logarítmica.

Os valores da CE detectados neste estudo também estão em consonância com os verificados no monitoramento sistemático do Rio Paratibe (2001 a 2016) da CPRH que variaram entre 37 e 373 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (2010 a 2016) nas águas doces, com salinidade $\leq 0,2 \text{ ‰}$ (Apêndice C). Na região estuarina devido à zona de mistura com as águas salinas a CE tende a ser naturalmente maior, oscilando com a preamar e baixa-mar (SWAMP, 2004). No sistema estuarino do Rio Goiana (litoral norte de Pernambuco) valores entre 490 e 13.780 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foram identificados por Souza (2013b), que não se aproximaram dos valores obtidos no estuário do rio Paratibe, por ser muito inferiores. Apesar da falta de padrões para a CE admite-se um valor aproximado de 50.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas águas salinas (HACH, 2003), que influencia na elevação das águas estuarinas.

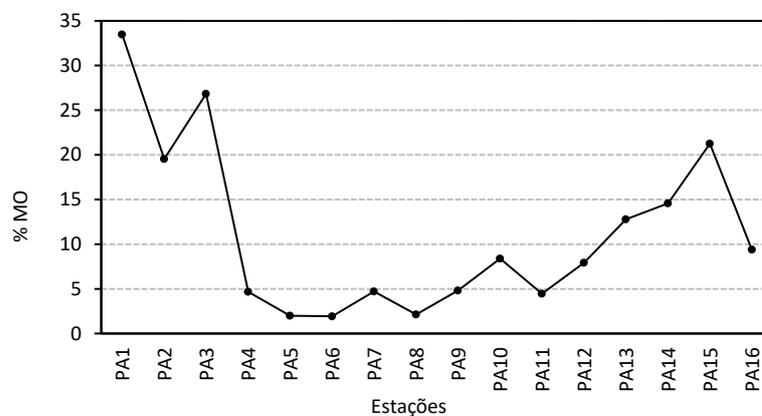
Diante do estudo dos parâmetros físico-químicos observou-se que as águas superficiais mais a montante, inserida em Área de Proteção Ambiental (APA Aldeia-Beberibe) e distante da influência marinha (salinidade), apresentaram as mais baixas condições de temperatura e de condutividade elétrica, enquanto na zona urbana-industrial e estuarina esses parâmetros apresentaram-se

predominantemente mais elevados, sugerindo que tal fator seja em consequência dos diferentes ambientes em que o rio está inserido. E as condições de pH tiveram uma tendência a estar em equilíbrio, com os valores mantendo-se neutro e/ou muito próximo da neutralidade.

8.3 Distribuição da Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT) e a Fração Argila (FA) nos sedimentos de fundo

Os teores de matéria orgânica (MO) apresentaram variações significativas de 1,9% (PA6) a 33,5% (PA1) (Figura 34). Os valores mais elevados foram detectados nas estações PA1, PA2 e PA3 mais a montante (com vegetação abundante e pequenas contenções do fluxo de água) e na PA15 da zona estuarina (composto por biota diversa e bancos de material areno-lamoso), sendo esses pontos propícios ao acúmulo de MO devido aos resíduos de vida orgânica em decomposição.

Figura 34 – Matéria Orgânica (MO) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

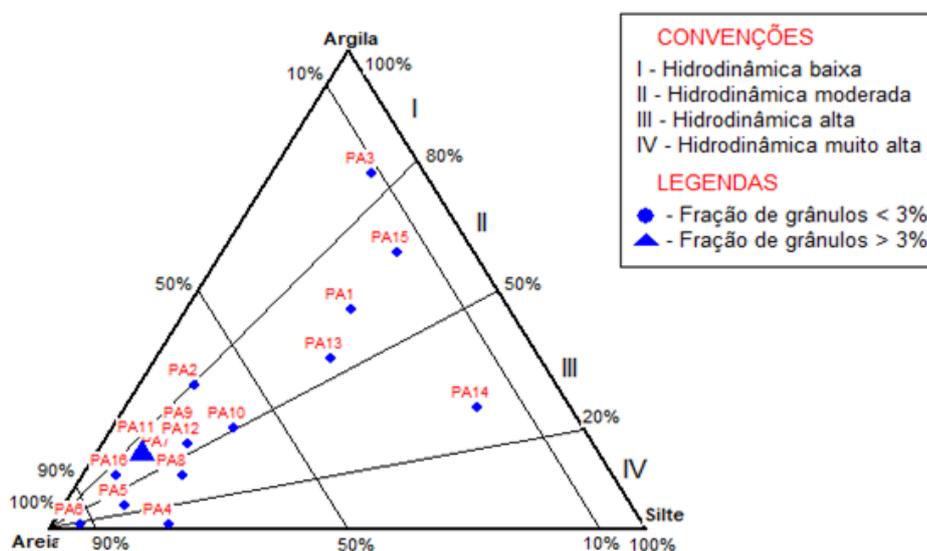
As concentrações do carbonato total (CT) mostraram-se variáveis com valores de 1,1% (PA5) a 13,7% (PA13), com valores mais elevados na zona estuarina (Figura 35), que reflete possivelmente os materiais carbonáticos de origem marinha (TEIXEIRA et al., 2003). As fontes de carbonatos são comumente de fontes biogênica e sugerem acumulações de natureza hidrodinâmica (MANSOUR, et al., 2013) uma vez que as estações com maiores acúmulos de CT tiveram uma tendência a ser relacionar aos pontos com hidrodinâmica de baixa a moderada (Figura 36).

Figura 35 – Carbonatos Totais (CT) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 36 – Hidrodinâmica por estações de amostragens superficiais, com base nos dados granulométricos do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

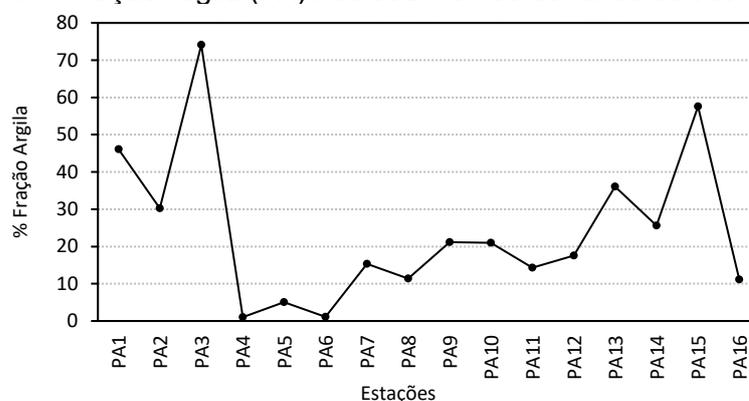
Na Fração Argila (FA) houve variação muito expressiva com teores entre 1,0% (PA4) a 74,1% (PA3) (Figura 37). Os valores mais elevados foram verificados nas estações PA1, PA2 e PA3, PA13 e PA15, que apresentaram hidrodinâmica de baixa a moderada que propicia o acúmulo de finos (rever figura 04). Também cabe mencionar que os pontos mais a montante (PA1, PA2 e PA3) são representados pela Formação Barreiras que apresentam em sua composição camada siltico-argilosa (conforme figura 04), enquanto os pontos PA13 e PA15 estão inseridos na zona estuarina que é um ambiente notadamente reconhecido pela elevada concentração de material fino/lamoso.

Observou-se, portanto, que a MO, CT e a FA apresentaram teores com tendência a elevar nas mesmas estações de amostragens (PA1, PA3, PA7, PA9,

PA10, PA13 e PA15) (Figura 38), cujas estações apresentaram hidrodinâmica baixa ou moderada. Os ambientes com menor hidrodinâmica favorecem a deposição de sedimentos, conseqüentemente maior será os teores de MO, CT (SOUZA, 2013b) e da FA, uma vez que a acumulação da MO é fortemente dependente da quantidade de fino depositado, devido ao processo de adsorção (PETTIJOHN, 1975).

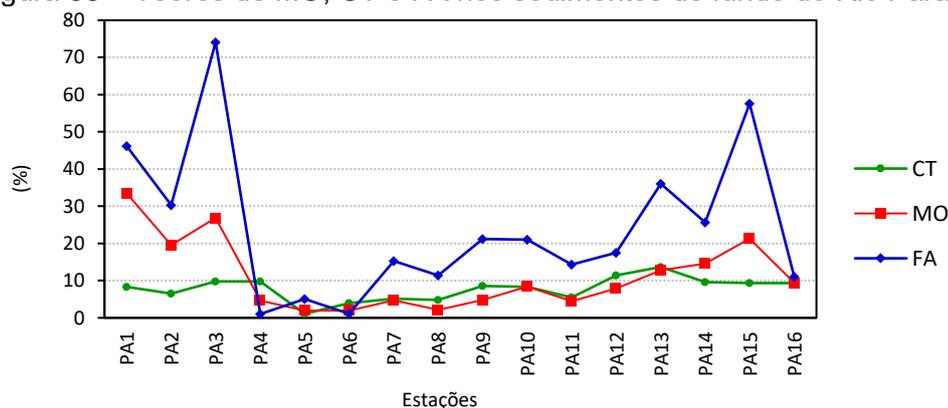
Diante dos resultados de MO, CT e FA é de se esperar que as estações de amostragens com maiores percentuais desses componentes em sedimentos apresentem maiores concentrações de elementos químicos já que favorecem a adsorção de tais elementos, acumulando-os (GARLIPP, 2006).

Figura 37 – Fração Argila (FA) nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

Figura 38 – Teores de MO, CT e FA nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

8.4 Identificação dos minerais pesados em sedimentos de fundo

A identificação dos minerais foi realizada nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe com o objetivo de detectar os minerais pesados no material amostrado,

cujas estações PA3, PA8; PA9; PA10; PA13; PA14 e PA15 foram determinadas para melhor representar a totalidade da área de estudo. Os minerais pesados listados na Tabela 3 foram os principais a serem detectados nos sedimentos amostrados e, portanto, os que comumente representaram da área de estudo (Figura 39).

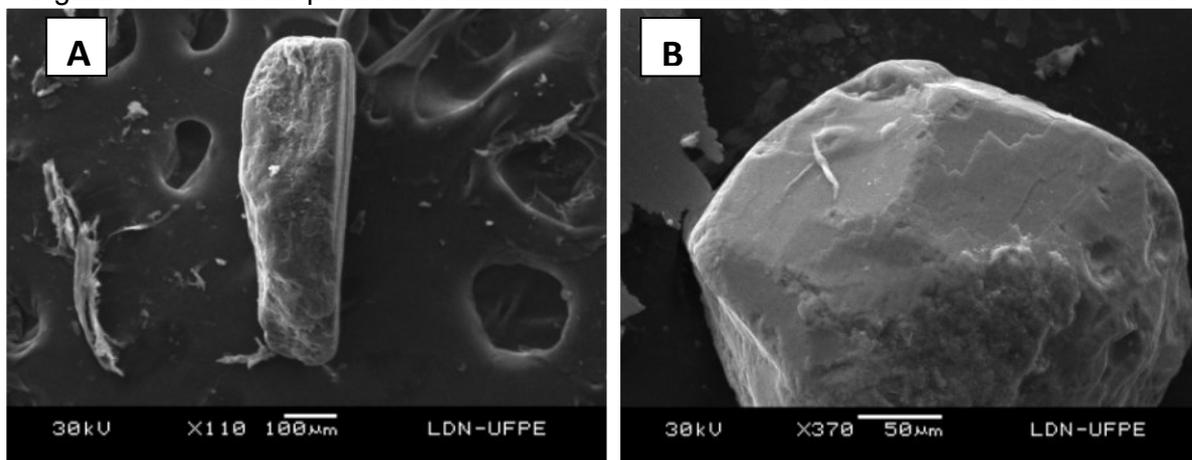
Tabela 3 - Identificação dos principais minerais em sedimentos de fundo do Rio Paratibe

Estação	Mineral Identificado
PA3	Apatita, Ilmenita, Magnetita, Monazita e Zircão.
PA8	Apatita, Ilmenita, Monazita, Turmalina e Zircão.
PA9	Anfibólio, Apatita, Biotita e Ilmenita.
PA10	Apatita, Ilmenita, Turmalina e Zircão.
PA13	Anfibólio, Apatita, Ilmenita, Monazita e Zircão.
PA14	Anfibólio, Apatita, Biotita, Ilmenita, Monazita e Zircão.
PA15	Anfibólio, Apatita, Biotita, Ilmenita, Monazita, Rutilo e Zircão.

Fonte: A Autora, 2018.

Dentre os minerais identificados destacaram-se a apatita e a ilmenita que estiveram presente em todas as amostras de sedimentos ao longo do curso do Rio Paraibe. A apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), predominantemente a fluorapatita (72%), representa a classe dos fosfatos que ocorrem na faixa sedimentar costeira de Pernambuco e Paraíba (MENOR et al., 1977) e a ilmenita (FeTiO_3) é o mineral de titânio de ocorrência mais comum (MAIA, 2001) e encontrado com relativa abundância nos sedimentos praias do litoral norte de Pernambuco (FRANÇA et al., 2013). A identificação se faz importante, nesta pesquisa, por que a presença dos minerais pode ser utilizada como traçador da origem do sedimento (DIAS, 2004), além de possibilitar a discussão sobre as fontes dos elementos químicos.

Figura 39 – Minerais pesados identificados em amostras de sedimentos do Rio Paratibe



Fonte: A Autora, 2018.

*Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (A) Anfibólio e (B) Ilmenita.

8.5 Tratamentos estatísticos aplicados aos dados geoquímicos em sedimentos de fundo

Os dados geoquímicos analisados em sedimentos de fundo (elementos químicos, MO, CT e FA) foram reunidos e submetidos aos tratamentos estatísticos de Teste de Correlação Linear de Pearson (256 amostras de fundo), em nível de confiança de $p < 0,05$ (95%) e Análise de Componentes Principais (ACP). No teste de Pearson as fortes correlações bivariadas $\geq 0,8$ serão consideradas para fins de discussão.

As fortes correlações ocorreram entre MO-FA (0,9) (Figura 40 e 41) e nos elementos químicos, na fração potencialmente biodisponível, foram entre Mn-Cr (0,9); Cu-Ni (0,9); Al-Cu (0,8); Al-Ni (0,8); Al-Zn (0,8); Zn-Cu (0,9); Zn-Ni (0,9) e Zn-Cr (0,8) (Figura 40) enquanto na fração total foram entre Mn-CT (0,8); Zn-Ni (0,8) e Zn-Pb (0,8). A correlação entre MO-FA indica que o material orgânico está na fração fina dos sedimentos, demonstrando a afinidade comum entre eles. A correlação entre Mn-Cr pode indicar que o Cr está retido/fixado em fases de óxidos-hidróxidos do Mn ou que a ocorrência seja de fonte em comum. Valores elevados de Mn em associação com elementos como o Cr (Ni, V, dentre outros) pode indicar a presença de rochas máficas/ígneas (FOREGS, 2006), contendo minerais como a biotita e o anfibólio (PRESS et al., 2006) e que foram identificados na área de estudo (conforme tabela 03). E a correlação entre Cu-Ni denota associação natural dos siderófilos (Ni) com os calcófilos (Cu), com destaque para o níquel que apresenta ocorrência mineral na área de estudo (Figura 43).

As correlações entre Al, Cu, Zn e Ni sugerem que esses elementos ocorrem provavelmente adsorvidos nos argilominerais (principais fases hospedeiras minerais do Al), bem como podem ser provenientes de fontes comuns. Diante dessa correlação (Al-Cu-Zn-Ni) observa-se o comportamento semelhante nesses elementos químicos, que a partir da PA7 passam a ser controlados notoriamente pelos argilominerais (representado pelo Al). As concentrações de Al-Cu-Zn-Ni são maiores nas estações PA9 e PA10 (Figura 42) e sugerem influência antrópica. A estação PA9 situa-se imediatamente à jusante do Distrito Industrial, que abrange atividades que podem liberar esses elementos químicos (Figura 43) e está inserida no início da zona urbana, enquanto a PA10 situa-se a jusante da PA9 em zona com maior adensamento populacional (residencial e comercial), cujos despejos de

efluentes compondo tais elementos químicos podem contribuir para a elevação das concentrações. Destacaram-se também as elevações das concentrações do Al-Cu-Zn-Ni da PA14 e PA15 na zona estuarina, que corresponde respectivamente ao Canal da Tinta e o Rio Frágoso, que são afluentes do Rio Paratibe e contribuem com efluentes domésticos advindos de parte das cidades de Paulista e Olinda.

Figura 40 – Matriz de Correlação de Pearson (Fração potencialmente biodisponível)

	Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	MO	CT	FA
Al	1												
Fe	-0,2	1											
Mn	0,9	-0,3	1										
As	-0,2	-0,3	0,1	1									
Cu	0,8	-0,1	0,4	0,0	1								
Pb	0,2	-0,3	0,6	0,1	0,3	1							
Zn	0,8	-0,3	0,5	0,0	0,9	0,5	1						
Cr	0,5	-0,3	0,9	0,2	0,7	0,7	0,8	1					
Ni	0,8	-0,4	0,5	0,0	0,9	0,4	0,9	0,7	1				
Cd	0,3	-0,0	0,0	-0,6	-0,0	0,1	-0,1	-0,0	-0,1	1			
MO	0,3	0,4	0,0	-0,7	0,0	0,2	0,0	0,0	-0,0	0,7	1		
CT	0,2	-0,1	0,7	-0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,3	0,4	1	
FA	0,2	0,5	0,1	-0,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,9	0,4	1

Fonte: A Autora, 2018.

*Dados geoquímicos padronizados (N=208) na fração potencialmente biodisponível. Destaque, em azul, para as fortes correlações positivas ($0,8 \leq r < 1,0$).

Figura 41 – Matriz de Correlação de Pearson (Fração total)

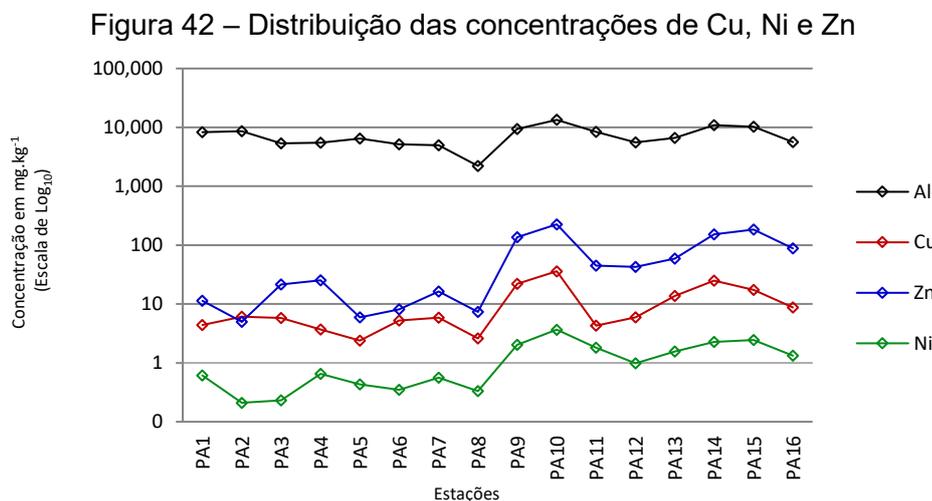
	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MO	CT	FA
Al	1								
Fe	0,4	1							
Mn	-0,2	0,4	1						
Ni	0,2	0,2	0,4	1					
Pb	0,1	0,4	0,4	0,5	1				
Zn	0,1	0,5	0,6	0,8	0,8	1			
MO	-0,0	0,3	0,1	0,3	-0,2	0,1	1		
CT	-0,2	0,2	0,8	0,5	0,0	0,4	0,4	1	
FA	0,0	0,6	0,3	0,2	-0,0	0,2	0,9	0,4	1

Fonte: A Autora, 2018.

*Dados geoquímicos padronizados (N=144) na fração total. Destaque, em azul, para as fortes correlações positivas ($0,8 \leq r < 1,0$).

A correlação do Mn e CT sugere que o elemento químico constitui a fração carbonática dos sedimentos (JOHN & LEVENTHAL, 1995). Já as correlações ocorridas entre o Zn e o Cu, Pb, Ni e Cr apontam para associações de ocorrência natural (Zn-Cu; Zn-Pb) e/ou por influências antrópicas (Zn-Ni; Zn-Cr) visto que na área de estudo há atividades industriais (Figura 43) que podem liberar esses

elementos químicos. Três importantes fontes de entrada de zinco nas águas superficiais são a fabricação de metais, águas residuais domésticas, e precipitação atmosférica (HHS, 1994).



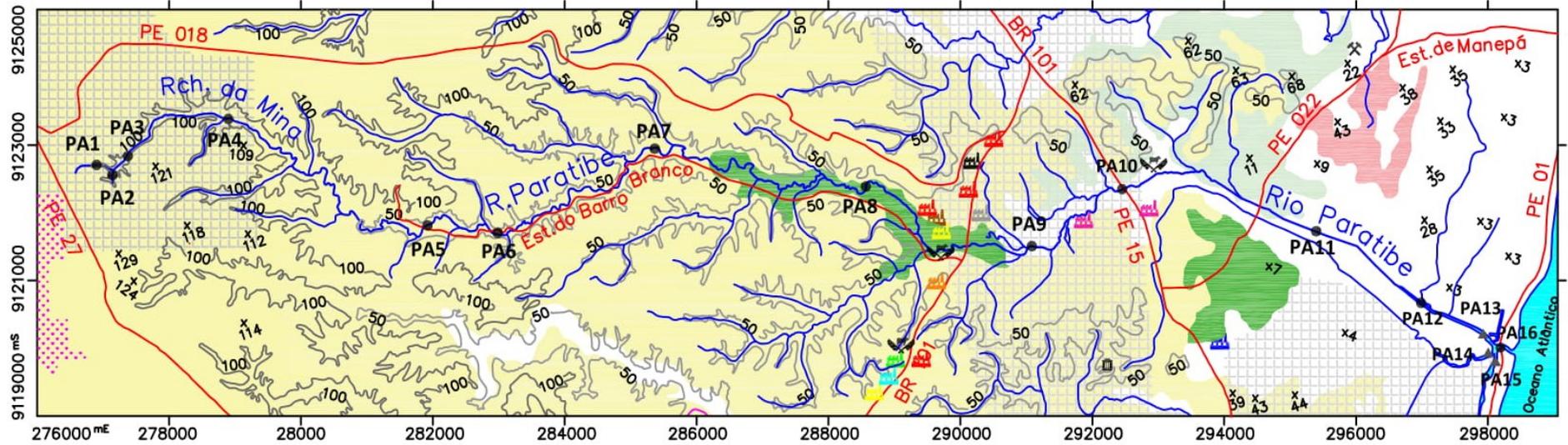
Fonte: A Autora, 2018.

*Concentrações dos elementos químicos nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe em Escala Logarítmica.

No estudo de geoquímica um aspecto relevante é a aplicação da estatística multivariada para uma interpretação mais abrangente dos dados, dentre as quais se destaca a Análise de Componentes Principais (ACP) (AGUIAR, et al., 2007). Neste contexto os dados amostrados nos sedimentos de fundo, tanto na fração total quanto na potencialmente biodisponível, foram submetidos a este tratamento estatístico.

A aplicação da Análise de Componentes Principais (ACP) aos elementos químicos determinados em fração total, os autovalores da ACP indicaram que 9 componentes principais (CP's) explicaram 100% da estrutura total de variância, conforme apresentado na Tabela 4. O número apropriado de CP's a serem explicados pode ser selecionado pelo método de Kaiser (1958) cuja determinação é feita através dos autovalores que apresentarem valores > 1. Ou também pode ser explicado pelo método de Johnson e Wichern (1998) que determina os CP's que correspondam a pelo menos 80% da variação acumulada, indicando que estes CP's reúnem as informações que melhor explicam a relação do conjunto de dados. Sendo assim, nesta ACP (com os dados geoquímicos em fração total) serão discutidos os 3 primeiros CP's que apresentaram autovalor superior a 1, representando assim 78,7% da variância total dos dados originais.

Figura 43 – Mapa das estações de amostragens do Rio Paratibe com as indústrias e seus elementos químicos potencialmente relacionados



CONVENÇÕES CARTOGRÁFICAS E LEGENDA

Rio Paratibe	Abatedouro/Matadouro	Alimento(Al,Mn,Zn,Ni)	Unidades Estratigráficas	Recursos Minerais
Sistema viário	Têxtil(Apartir de 1892 à 1983)	Laminado melamínico (Fe,Cu,Zn,Cr)	Grupo Barreiras (Si,Al,Fe)	Perímetro de ocorrência de fosforitos.
Curva de nível (50m)	Têxtil(Mn,Cu,Pb,Zn,Cr,Cd)	Bicicleta e acessórios (Al,Pb,Zn)	Formação Maria Farinha (Al;Ca;Mg)	Perímetro de ocorrência de níquel
Estação de amostragem superficial	Farmacêutico(Al,Mn,Zn)	Impermeabilizante e argamassa(Al,Pb)	Formação Gramame (Al;Ca;Mg)	
Estação de amostragem superficial e testemunho	Bebida(Fe,As,Cu,Pb,Zn,Cr,Cd)	Limpeza e inseticida (Mn,Pb,Zn,Ni)	Formação Beberibe (Si,Al)	
Mina de calcário	Geradores(Mn,Cu,Zn,Cr,Ni)	Sedimento indistinto		Escala Gráfica 0 1km
	Plástico(Pb,Zn,Cd)			

Fonte: A Autora, 2019

* Dados compilados de Saad, 1974; Rezende, 1994; e CPRH, 2003 e 2012.

Tabela 4 - Componentes Principais (CP) da ACP com os elementos químicos na fração total

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	3,7	41,2	41,2
2	1,9	21,6	62,9
3	1,4	15,9	78,7
4	0,9	9,4	88,2
5	0,7	7,7	95,9
6	0,2	2,0	97,9
7	0,1	1,2	99,0
8	0,1	0,6	99,7
9	0,0	0,3	100,0

Fonte: A Autora, 2018.

*Autovalores que explicam 100% da variância total dos dados originais.

Os autovetores (variáveis ou elementos químicos) da ACP, com os elementos químicos analisados em fração total, cujas cargas (valores) explicam as relações de variância dos dados geoquímicos nos sedimentos de fundo do Rio Parative estão dispostos na Tabela 5. Na interpretação da ACP o autovetor que apresentar carga mais próxima de +1 ou -1 representará o CP de maior importância (JOHNSON & WICHERN, 1998). As cargas são consideradas uma medida da importância de cada autovetor, em relação às componentes principais, e os respectivos sinais (positivos ou negativos) indicam relações diretamente ou inversamente proporcionais de variância (BERNARDI et al., 2009).

Tabela 5 – Valores dos autovetores da ACP com elementos químicos na fração total

Autovetor	CP 1	CP 2	CP 3
Al	0,05	-0,2	0,65
Fe	0,35	-0,01	0,44
Mn	0,4	-0,04	-0,38
Ni	0,39	-0,18	-0,02
Pb	0,29	-0,48	0,04
Zn	0,44	-0,3	-0,04
MO	0,25	0,55	0,17
CT	0,37	0,23	-0,39
FA	0,31	0,5	0,24

Fonte: A Autora, 2018.

*Destaque em negrito para as maiores cargas de cada CP.

No eixo do CP1, com os elementos químicos em fração total, os autovetores mais representativos (cargas próximas de +1 ou -1) foram o Mn, Zn e Ni indicando variância do Zn e Ni adsorvido ao óxido de Mn ou que são provenientes de fonte em comum. No eixo do CP2 os autovetores mais representativos foram MO e FA (positivamente) e Pb (negativamente) indicando que o material orgânico e a fração

mais fina dos sedimentos se variam juntos e são inversos ao Pb. E por fim no CP3 destacaram-se as cargas do Al e Fe (positivamente) e CT (negativamente) demonstrando associação entre os argilominerais com os óxi-hidróxidos de Fe e relação inversa destes com o material carbonático.

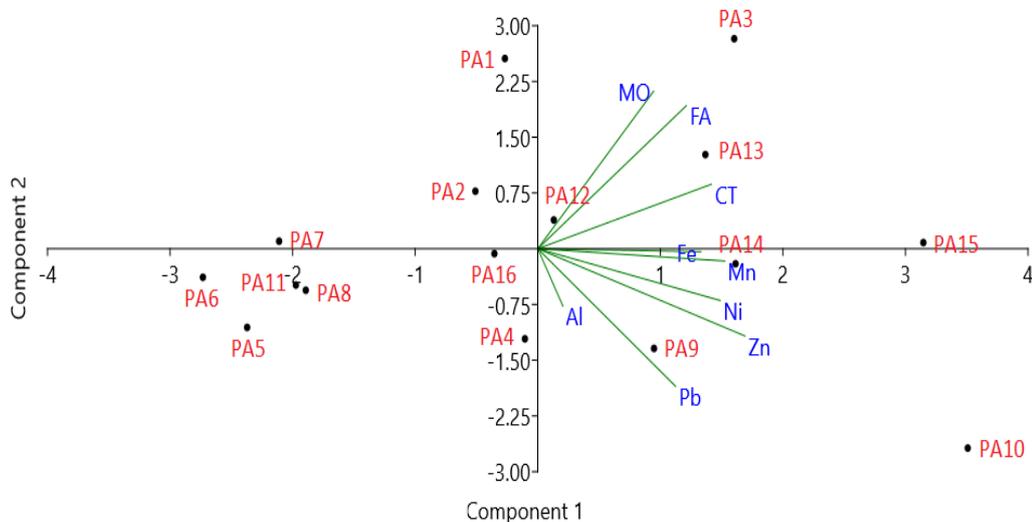
Os dois primeiros CP's explicaram a maior variância dos dados originais da ACP (62,9%), com os elementos químicos em fração total, apresentando o melhor arranjo estrutural que pode ser representado através de diagrama de ordenação ou gráfico bidimensional. É importante ressaltar que, no gráfico, a proximidade entre os *scores* (estações de amostragens) representa a similaridade em relação às variáveis, enquanto a distância revela o oposto. E os autovetores (elementos geoquímicos) altamente correlacionados tendem a ficar próximos, com o mesmo comprimento do vetor e na mesma direção, entretanto se estiverem ortogonais (ângulo de 90°) não haverá correlação entre si (JOHNSON & WICHERN, 1998).

No gráfico bidimensional (Figura 44) observa-se, portanto, que os *scores* (estações) PA1, PA2, PA5, PA6, PA7, PA8 e PA11 não apresentaram ligação com nenhum autovetor (elemento geoquímico), já o PA9, PA10, PA14 e PA15 tiveram relações com o Al, Fe, Mn, Ni e Zn, enquanto o PA3 e PA13 estiveram relacionados, principalmente, com a MO e a FA. Diante do exposto é possível identificar que as associações (por proximidades) representaram, em aspectos gerais, duas principais situações que refletem os diferentes ambientes em que o Rio Paratibe está inserido, ficando em evidência de um lado as estações mais preservadas (inseridas em região de APA e remanescente de mata) e de outro as estações que se inserem na zona urbana-industrial, incluindo a zona estuarina, que recebem diretamente influências antrópicas.

Na ACP aplicada aos dados, com os elementos químicos na fração potencialmente biodisponível, os autovalores indicaram que 13 componentes principais (CP's) apresentaram 100% da estrutura total da variância (Tabela 6), onde serão discutidos os 4 primeiros CP's por representarem 86,75% da variância total explicada. No resultado da ACP, com os elementos na fração potencialmente biodisponível (tabela 7), observou-se que no eixo do CP1 as cargas mais representativas foram do Cu, Zn, Cr e Ni indicando que esses elementos apresentaram estrutura de variância-covariância semelhante. No CP2 as maiores carga foram positivamente da MO e negativamente para o As indicando relação inversa para esses elementos geoquímicos. Na CP3 destacaram-se as maiores

cargas do Mn, CT e Pb (positivamente) e Al (negativamente), onde a presença do Mn e CT sugere variação conjunta onde o Pb pode estar adsorvido ao oxi-hidróxido de manganês ou que o Pb e o Mn se associem ao material carbonático, e esses elementos (Mn, CT e Pb) apresentam relação inversa aos argilominerais (representados pelo Al). E por fim o CP4 esteve representado pelo Fe e FA (positivamente) e ao Cd (negativamente) indicando que o ferro contido na fração fina dos sedimentos apresenta variância inversa ao Cd.

Figura 44 – Projeção bidimensional do CP1 e CP2 da ACP (Fração total)



Fonte: A Autora, 2018.

*Projeção dos *scores* (estações de amostragem) e a ordenação dos autovetores (elementos químicos em fração total) dos CP1 e CP2, cujo arranjo é mais representativo da ACP, explicando 62,9% da variância total dos dados originais.

Tabela 6 – Componentes Principais (CP) da ACP com os elementos químicos na fração potencialmente biodisponível

CP	Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
1	5,32	40,93	40,93
2	3,13	24,05	64,98
3	1,68	12,93	77,91
4	1,15	8,84	86,75
5	0,65	5,01	91,76
6	0,35	2,72	94,48
7	0,33	2,57	97,06
8	0,14	1,06	98,12
9	0,11	0,88	99,00
10	0,07	0,55	99,55
11	0,05	0,37	99,92
12	0,01	0,07	99,99
13	0,00	0,01	100,00

Fonte: A Autora, 2018.

*Autovalores que explicam 100% da variância total dos dados originais.

Tabela 7 – Valores dos autovetores da ACP com elementos químicos na fração potencialmente biodisponível

Autovetor	CP 1	CP 2	CP 3	CP4
Al	0,32	0,08	-0,44	-0,23
As	-0,02	-0,48	0,11	0,12
Cd	0,04	0,41	0,07	-0,49
Cr	0,39	-0,10	0,20	0,13
Cu	0,37	-0,06	-0,32	0,04
Fe	-0,15	0,24	-0,27	0,65
Mn	0,32	-0,04	0,44	0,13
Ni	0,39	-0,12	-0,24	-0,06
Pb	0,28	-0,01	0,37	0,05
Zn	0,40	-0,09	-0,25	0,05
MO	0,04	0,50	0,06	-0,16
CT	0,28	0,26	0,34	0,12
FA	0,12	0,42	-0,06	0,44

Fonte: A Autora, 2018.

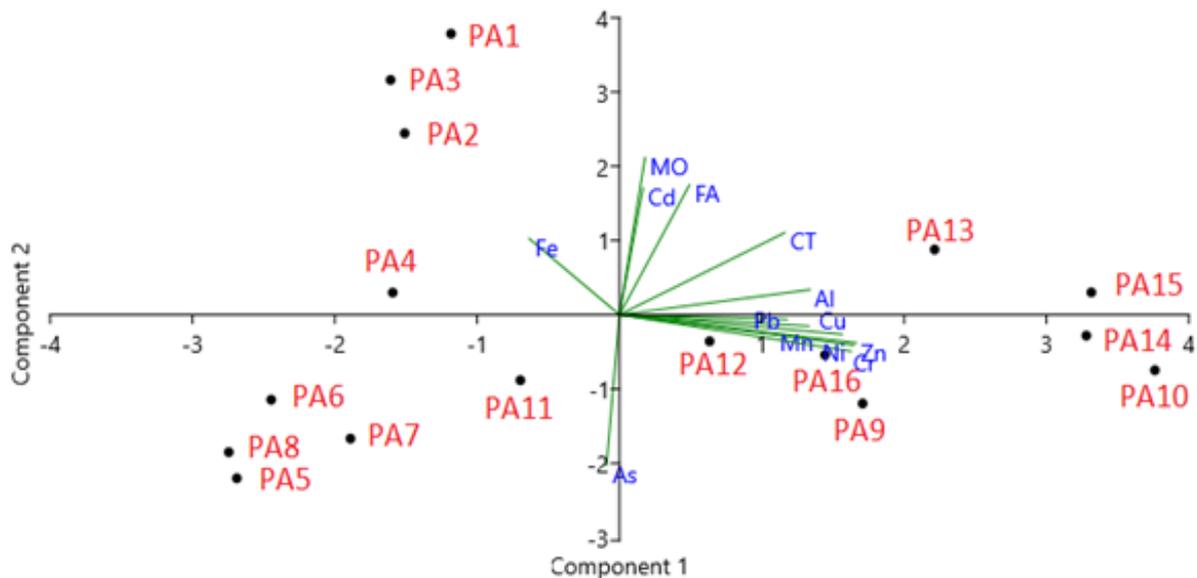
*Destaque em negrito para as maiores cargas de cada CP.

Os dois primeiros CP's explicaram a maior variância dos dados originais da ACP (64,98%), com os elementos químicos na fração potencialmente biodisponível, apresentando o melhor arranjo estrutural a serem representados graficamente. No gráfico bidimensional (Figura 45) é possível identificar a formação de grupos que refletem duas principais situações no Rio Paratibe, corroborando com a ACP, com os elementos analisados na fração total, mas com suas particularidades devido ao maior número de elementos químicos envolvidos nesta ACP. Na primeira situação observou-se as estações que se localizam na região de remanescentes de mata, mas sem relação significativa com os autovetores (elementos químicos). No entanto se subdividiram nas estações PA1, PA2 e PA3 (localizadas próximo às nascentes e inseridas na APA Aldeia Beberibe); e nas estações PA4, PA5, PA6, PA7, PA8 (a jusante da região de nascentes e também inseridas na APA Aldeia Beberibe) e PA11 (em área de remanescentes de mata urbana). E a segunda situação relacionou às estações PA9, PA10, PA12, PA13, PA14, PA15 e PA16 que estão inseridas na zona urbana-industrial (incluindo a zona estuarina de PA12 a PA16) que estiveram relacionadas, em aspectos gerais, com o Al, Mn, Cu, Pb, Zn, Cr e Ni, sugerindo aporte antrópico nestes pontos de amostragens.

Os tratamentos estatísticos aplicados aos dados, com elementos químicos nas frações totais e potencialmente biodisponíveis, sugerem aportes antropogênicos como as possíveis fontes que contribuem para o comprometimento da qualidade do Rio Paratibe. A ACP demonstrou duas, principais, situações ambientais em que o Rio Paratibe está inserido, sendo uma delas representada pela área de proteção

ambiental (APA Aldeia-Beberibe), pouco habitada, e outra pela zona urbana-industrial, evidenciando que as ações humanas influenciam nas condições do Rio Paratibe.

Figura 45 – Projeção bidimensional do CP1 e CP2 da ACP (Fração potencialmente biodisponível)



Fonte: A Autora, 2018.

*Projeção dos *scores* (estações de amostragens) e a ordenação dos autovetores (elementos químicos em fração potencialmente biodisponível) dos CP1 e CP2, cujo arranjo é mais representativo da ACP, explicando 64,98% da variância total dos dados originais.

8.6 Fator do potencial de biodisponibilidade dos elementos químicos em sedimentos de fundo

Uma avaliação do fator do potencial de biodisponibilidade foi realizada com os elementos químicos (Al, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni) que tiveram as concentrações totais e potencialmente biodisponíveis determinadas nas amostras dos sedimentos de fundo do Rio Paratibe. O valor do fator foi obtido através da razão simples das concentrações da fração potencialmente biodisponível pela fração total dos elementos químicos ($(C_p/C_t) \times 100$, onde o C_p corresponde a concentração da fração potencialmente biodisponível e o C_t se refere concentração da fração total do elemento químico).

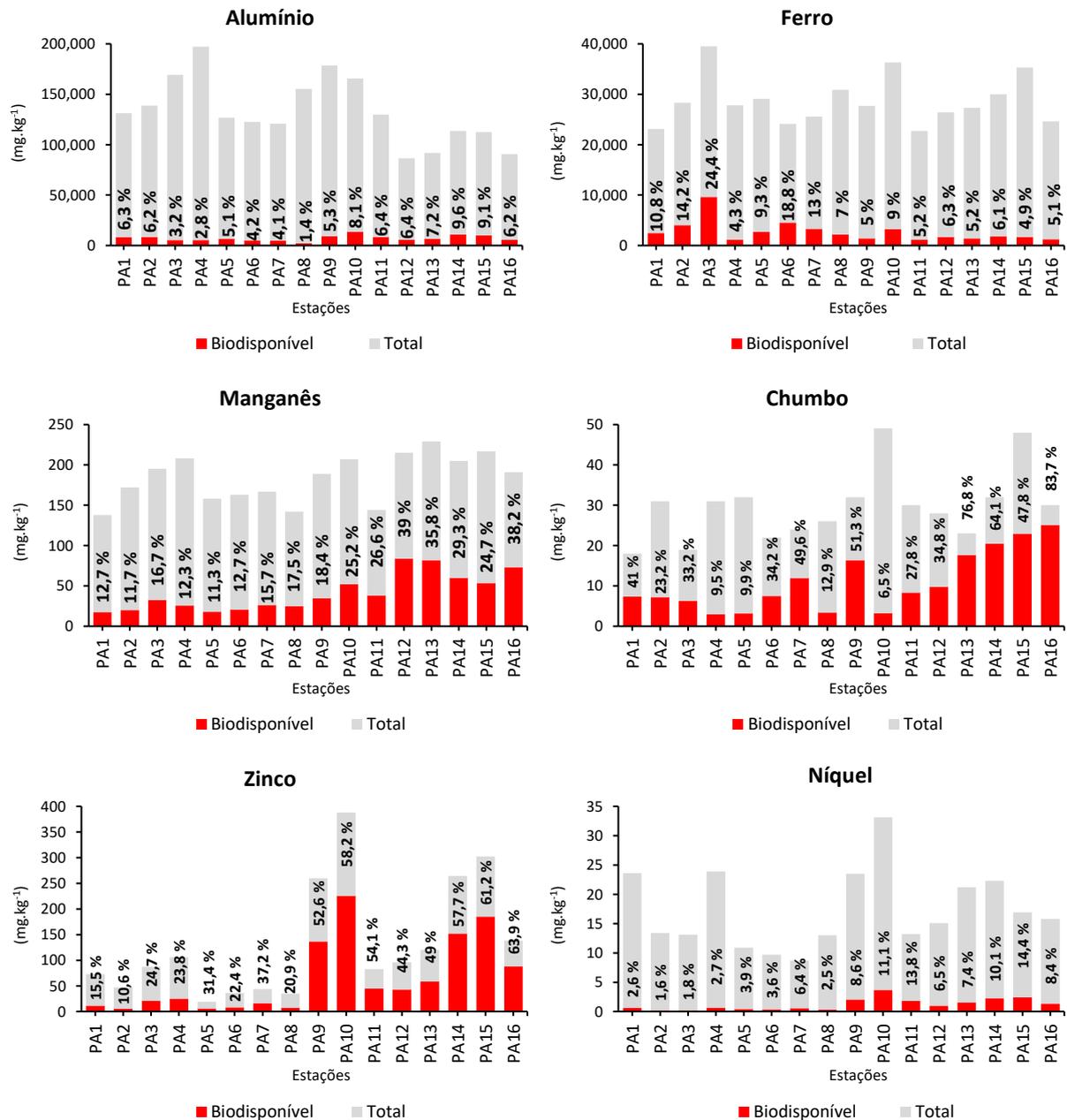
Por fim multiplicou-se o resultado por 100, obtendo-se assim o percentual do potencial de biodisponibilidade desse grupo de elementos químicos (Apêndice D). O

fator obtido representou o percentual, da fração total do elemento químico, que está potencialmente biodisponível no ambiente e pronto para ser assimilado pelos organismos.

Nos fatores determinados nos sedimentos de fundo de todas as estações amostras (de PA1 a PA16) do Rio Paratibe (Figura 46) receberam destaque o Pb e o Zn, para os quais a fração potencialmente biodisponível atinge mais de 80% e mais de 60%, respectivamente, da fração total em algumas estações. No caso do Pb houve potenciais de biodisponibilidade maiores que 80% nas estações PA13, PA14 e PA16, situadas na zona estuarina, e na PA9 que é o primeiro ponto se insere na zona urbana, e está imediatamente à jusante do Distrito Industrial do Paulista. E para o Zn ocorreram fatores acima de 60% nas estações PA9 e PA10, na zona urbana-industrial, assim como em PA11, PA14, PA15 e PA16, localizada na zona estuarina. Os fatores do Pb indicaram que as estações com fator de biodisponibilidade com cerca de 80% representam pontos com potencial para causar efeitos adversos no Rio Paratibe, corroborando com as discussões anteriores e reafirmando que no rio, em seu trecho urbano-industrial, existe evidências de efeitos tóxicos para este elemento, considerado micropoluente.

Diante do exposto percebe-se que a relação entre as diferentes frações geoquímicas (total e potencialmente biodisponível) dos sedimentos é de fundamental para a avaliação do potencial de contaminação do ambiente. Entretanto, cabe se ressaltar que as concentrações totais dos elementos químicos se referem aos níveis acumulados, e as frações potencialmente biodisponíveis estão relacionadas às concentrações que estão prontamente disponíveis (potencialmente mais solúveis) para assimilação mais eficiente pelos organismos (SOUZA et al., 2015). Embora, neste estudo, não se tenha determinado a especiação química dos elementos determinados, ela é importante uma vez que o estado de oxidação define as rotas de maior ou menor facilidade de absorção nos organismos, e de acordo com Ye et al. (2015), fornece informações fundamentais para apontar diretamente a toxicidade, a mobilidade e os riscos ecológicos.

Figura 46 – Potencial de biodisponibilidade dos elementos químicos em sedimento de fundo



Fonte: A Autora, 2018.

*Concentração total e potencialmente biodisponível de Al, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni (por estações de amostragens superficiais) com os percentuais que indicam os fatores do potencial de biodisponibilidade.

8.7 Interpretação dos dados geoquímicos nos testemunhos da zona estuarina do Rio Paratibe

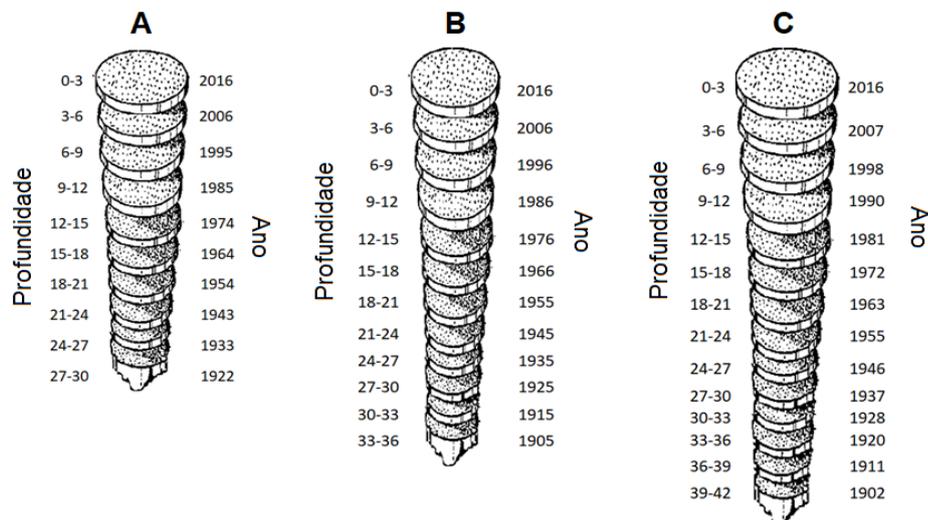
Os dados geocronológicos, taxa de sedimentação, matéria orgânica, carbonato total, fração argila e elementos químicos analisados nos sedimentos de testemunhos PA13 (Rio Paratibe), PA14 (Rio Canal da Tinta) e PA15 (Rio Frágoso

ou Rio Doce) do sistema estuarino do Rio Paratibe serão discutidos nos itens a seguir. É importante mencionar que no trecho urbano-industrial os rios Paratibe e Canal da Tinta (testemunhos PA13 e PA14, respectivamente) drenam territórios da cidade do Paulista, enquanto o Rio Fragoso ou Rio Doce (testemunho PA15) drena parte das terras das cidades do Paulista e de Olinda.

8.7.1 Geocronologia e taxa de sedimentação nos testemunhos

Os sedimentos guardam importantes informações sobre o histórico ambiental dos rios, lagos, estuários e mares, que pode ser obtida através do estudo dos perfis sedimentares, cujo passo para entender a evolução das condições ambientais é através da geocronologia e, conseqüentemente, a obtenção da taxa de sedimentação (ZALEWSKA et al., 2019). A geocronologia executada (método do ^{210}Pb) no Rio Paratibe indicou a idade das camadas (3 cm) das colunas sedimentares dos três testemunhos (Figura 47), onde obteve-se uma média de 10 anos entre estes estratos estudados.

Figura 47 - Idade das camadas de sedimentos dos testemunhos amostrados



Fonte: Smol, 2008 adaptado

*Representação dos testemunhos: (A) Rio Paratibe; (B) Canal da Tinta; e (C) Rio Fragoso.

Os testemunhos em discussão estão inseridos na zona estuarina do Rio Paratibe, sendo denominados de PA13 (Rio Paratibe), PA14 (Rio Canal da Tinta) e PA15 (Rio Fragoso ou Rio Doce). O testemunho PA13 atingiu uma profundidade de 30 cm e apresentou uma taxa de sedimentação estimada em 0,29 mm/ano,

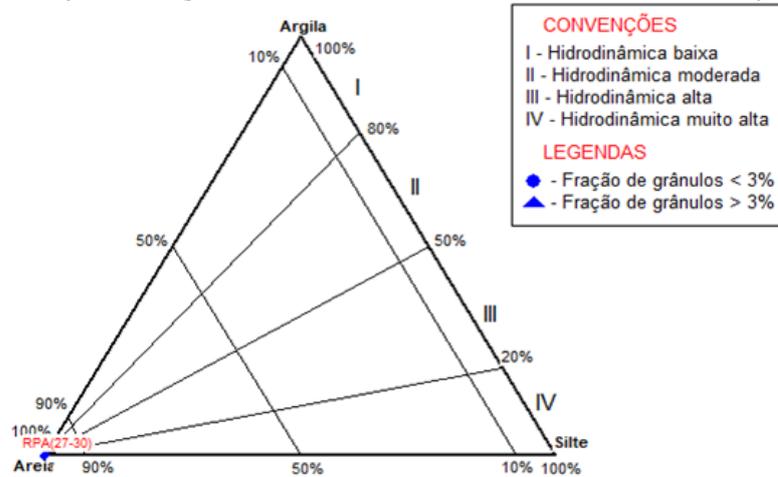
alcançando assim um período de 94 anos. O PA14 atingiu 36 cm de profundidade e uma taxa de sedimentação de 0,30 mm/ano, sendo assim suas camadas dataram 111 anos. E o testemunho PA15 atingiu 42 cm, sendo está a maior profundidade registrada dentre os perfis coletados e sua taxa de sedimentação foi de 0,34 mm/ano, alcançando assim um período de 114 anos. É importante ressaltar que o testemunho PA07, inserido na APA Aldeia-Beberibe (numa zona intermediária entre o médio e o alto curso do Rio Paratibe) apresentou uma profundidade de 27 cm, mas não foi possível determinar a geocronologia e taxa de sedimentação, devido a aos valores obtidos se apresentarem abaixo do nível de confiança ($\geq 95\%$), e neste caso ficaram fora das discussões.

As taxas de sedimentações obtidas de 0,29 (PA13); 0,30 (PA14) e 0,34 (PA15) cm/ano demonstraram que o testemunho PA15 apresentou maior capacidade de acúmulo de finos, enquanto o PA13 teve a menor taxa de sedimentação, com tendência mais lenta a deposição, na zona estuarina. Nos três testemunhos estudados verificou-se que o PA13 (Rio Paratibe - RPA) apresentou hidrodinâmica (influência da energia marinha) muito alta, granulometria com elevado percentual arenoso (Figura 48), uma menor concentração de finos dentre os três perfis testemunhados, e exibiu a menor taxa de sedimentação. No caso do testemunho PA14 (Canal da Tinta - CT), o mesmo também apresentou hidrodinâmica (influência da energia marinha) muito alta, mas granulometria silte-arenosa (Figura 49), e uma taxa de sedimentação semelhante ao anterior.

Por fim, o PA15 (Rio Frágoso ou Rio Doce - RD) com hidrodinâmica (influência da energia marinha) baixa, apresentou maior teor de fração argila e a maior taxa de sedimentação dentre os testemunhos estudados (Figura 50), associou-se a isto o fato de uma menor participação da ação marinha. A hidrodinâmica, neste estudo, foi considerada como a influência da energia da correnteza marinha no estuário, subentendendo-se que a maior energia marinha acarreta em menor acúmulo de finos e vice-versa.

As taxas de sedimentação estimadas nos testemunhos (PA13, PA14 e PA15) refletiram o aporte de sedimentos acumulados ao longo dos anos, e foram relacionadas com a hidrodinâmica local (baixa ou muito alta) do estuário. Embora outros fatores possam contribuir com a maior ou menor deposição dos sedimentos, neste estudo a hidrodinâmica se mostrou como fator predominante na deposição dos finos do sistema estuarino do Rio Paratibe.

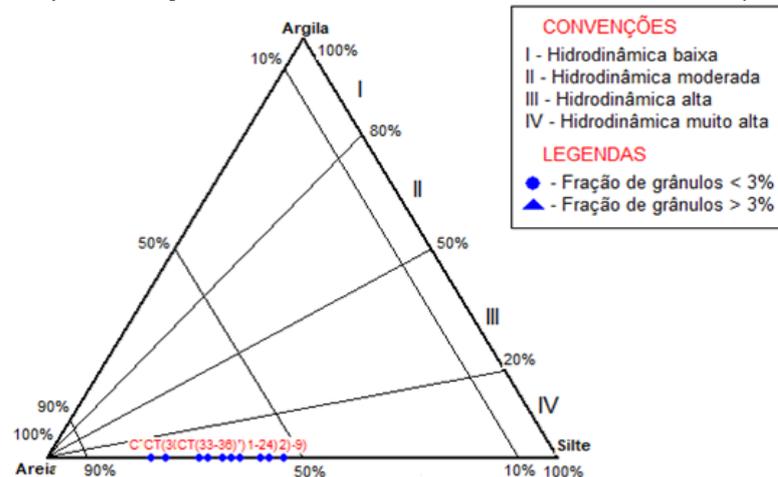
Figura 48 – Representação da hidrodinâmica do testemunho PA13 (Rio Paratibe)



Fonte: A Autora, 2019.

*Diagrama de Pejrub (1988) baseado nos dados granulométricos.

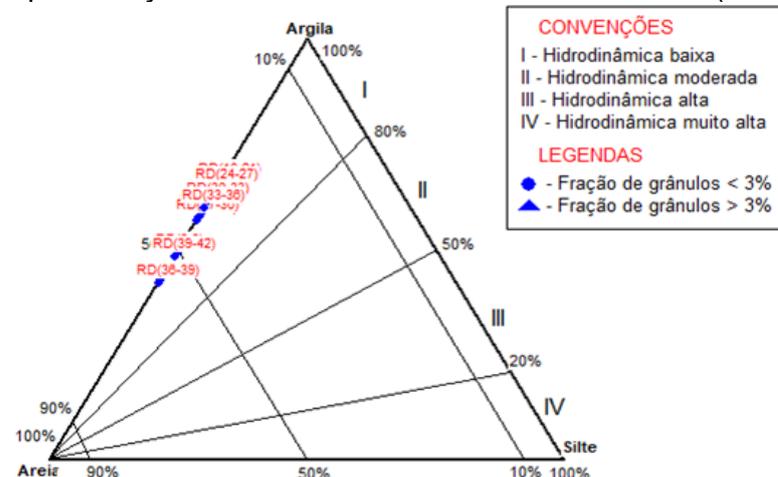
Figura 49 – Representação da hidrodinâmica do testemunho PA14 (Canal da Tinta)



Fonte: A Autora, 2019.

* Diagrama de Pejrub (1988) baseado nos dados granulométricos.

Figura 50 – Representação da hidrodinâmica do testemunho PA15 (Rio Frago/Doce)



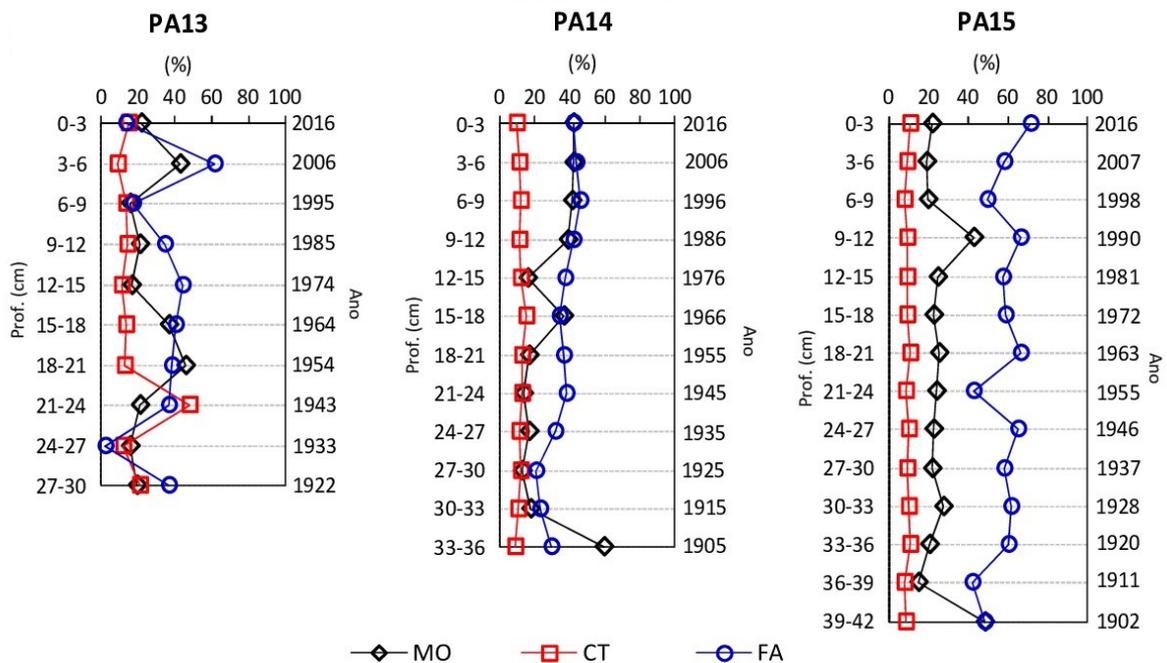
Fonte: A Autora, 2019.

* Diagrama de Pejrub (1988) baseado nos dados granulométricos.

8.7.2 Distribuição das Concentrações da Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT) e da Fração Argila (FA) em sedimentos de testemunhos

Os testemunhos (PA13, PA14 e PA15) investigados no sistema estuarino do Rio Paratibe apresentaram variações nos teores de MO, CT e FA, com destaque para as maiores concentrações da fração argila no PA15 (Figura 51). Cabe ressaltar que o PA15 (Rio Frágoso ou Doce) está paralelo ao mar e protegido da intensa correnteza favorecendo ao maior acúmulo de FA nesta coluna sedimentar e também apresentou hidrodinâmica baixa (menor influência da energia das correntes marinhas) reafirmando a influência da hidrodinâmica (maior ou menor influência da energia marinha) na deposição de finos.

Figura 51 – Percentuais de Matéria Orgânica, Carbonato Total e Fração Argila nos testemunhos



Fonte: A Autora, 2019.

*Testemunhos da zona estuarina do Rio Paratibe.

Os teores da MO e da FA apresentaram-se relativamente constantes ao longo dos perfis e se elevaram nas mesmas profundidades dos testemunhos PA13 (3-6 cm, 2006) e PA15 (9-12 cm, 1990) indicando que a matéria orgânica esteve associada à fração fina dos sedimentos, sendo possivelmente originadas de fonte comum. Entretanto houve destaque nos teores da MO que atingiram os picos de 59,66 e 48,33% que correspondem respectivamente ao PA14 (33-36 cm; 1905) e

PA15 (39-42 cm; 1902) e podem remeter à ocorrência dos desmatamentos, no início do século XX, sugerindo assim, que a elevação da MO seja proveniente da decomposição da vegetação (folhas, raízes e troncos) (SILLANPÄÄ, 2015). É válido mencionar que ocorreram baixas concentrações de FA nos testemunhos PA13 e PA15 sugerindo que nestes períodos houve maior influência da ação das correntes marinhas repercutindo em menor deposição da FA, uma vez que o acúmulo de finos neste estudo esteve fortemente relacionado com a hidrodinâmica local (maior ou menor influência da energia marinha).

Os valores de CT mantiveram-se uniformes ao longo dos três testemunhos com exceção para um pico no ano de 1943, no testemunho PA13 (profundidade 21-24 cm). De acordo com Carvalho et al. (2005) os fragmentos de conchas podem depositar-se nos sedimentos e resultar na elevação dos teores carbonatos. Entretanto observa-se que nos anos de 1922, 1933 e 1943, do testemunho PA13 (nas profundidades 27-30, 24-27 e 21-24 cm, respectivamente), os valores do CT variaram junto com a FA indicando associação do material carbonático com a fração fina dos sedimentos, durante o referido período.

Diante das concentrações de MO, CT e FA ficou em evidência que, no sistema estuarino do Rio Paratibe, a FA se destacou como o componente geoquímico predominante na variação da MO e do CT, demonstrando uma afinidade comum na associação entre esses elementos. E os teores de FA acumulados nos testemunhos estiveram fortemente relacionados à hidrodinâmica, onde a maior ou menor influência da energia das correntes marinhas, no ambiente, estuarino acarretou em menor ou maior deposição dos finos.

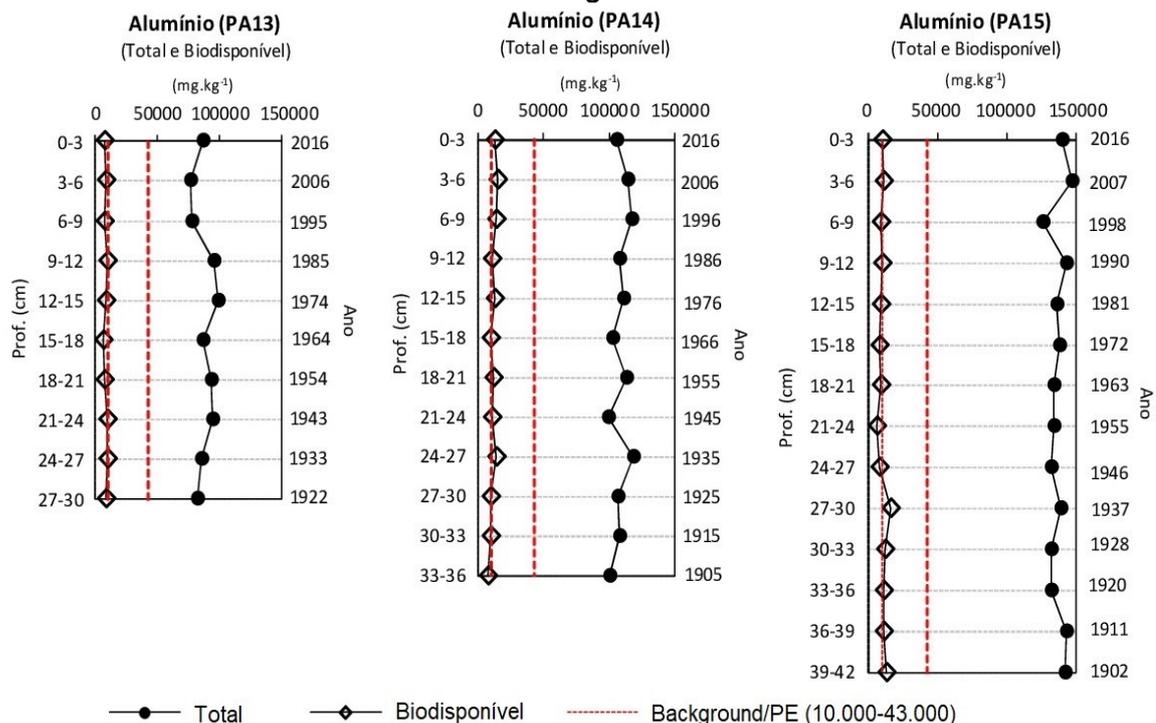
8.7.3 Concentrações dos elementos químicos em testemunhos comparados com os valores de background/PE e aos padrões das agências ambientais

Os elementos químicos analisados nos testemunhos PA13 (Rio Paratibe), PA14 (Canal da Tinta) e PA15 (Rio Frágoso ou Doce), do estuário do Rio Paratibe, apresentaram variações nas concentrações, totais e potencialmente biodisponíveis, onde será considerado como anomalia o valor do elemento químico que apresentar cerca de duas vezes (2x) o valor da própria média na coluna sedimentar. É importante mencionar que o elemento potencialmente biodisponível está ligado

fracamente à superfície dos sedimentos (forma solúvel e trocável) e está prontamente disponível para absorção pelos organismos (CHAUDHARY et al., 2016), sendo assim a fração potencialmente biodisponível será discutida como a concentração mais móvel dos elementos químicos que representa os perfis testemunhados.

As concentrações totais e potencialmente biodisponíveis de Al, Fe e Mn apresentaram-se maiores, dentre todos os elementos investigados, nos três testemunhos (Figuras 52, 53 e 54). Esses elementos são naturalmente abundantes e compõem os substratos mais comuns nos sedimentos de rios representados pelos argilominerais e óxido-hidróxidos de Fe/Mn (HOROWITZ, 1991). E na comparação do Al, Fe e Mn com os valores de *background/PE*, observou-se que as concentrações do Al (na fração total) foram superiores aos valores máximos considerados do *background/PE* nos três testemunhos, enquanto as concentrações de Al (na fração potencialmente biodisponível) e do Fe e Mn (na fração total e potencialmente biodisponível dos dois elementos) apresentaram-se abaixo dos valores máximos do *background/PE*, também nos três testemunhos (Figuras 52, 53 e 54).

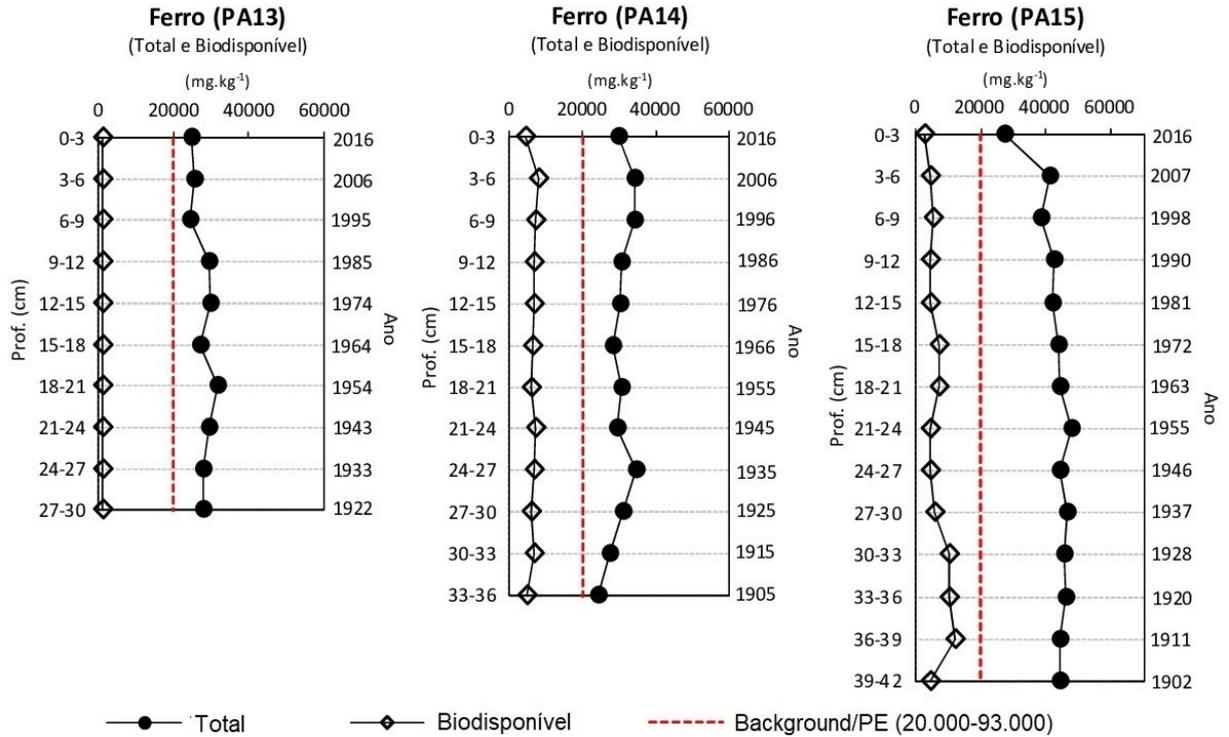
Figura 52 – Concentrações de Al (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE*



Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do *background/PE*.

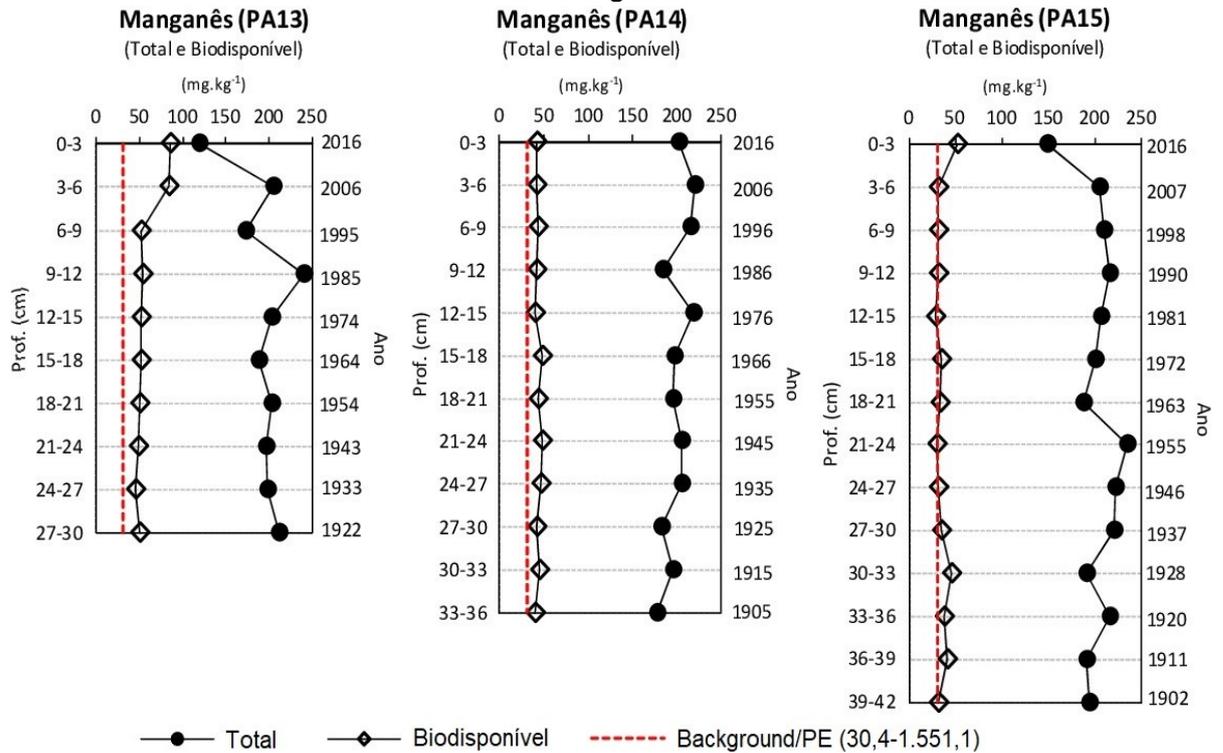
Figura 53 – Concentrações de Fe (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE*



Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do background/PE.

Figura 54 – Concentrações de Mn (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE*



Fonte: A Autora, 2019.

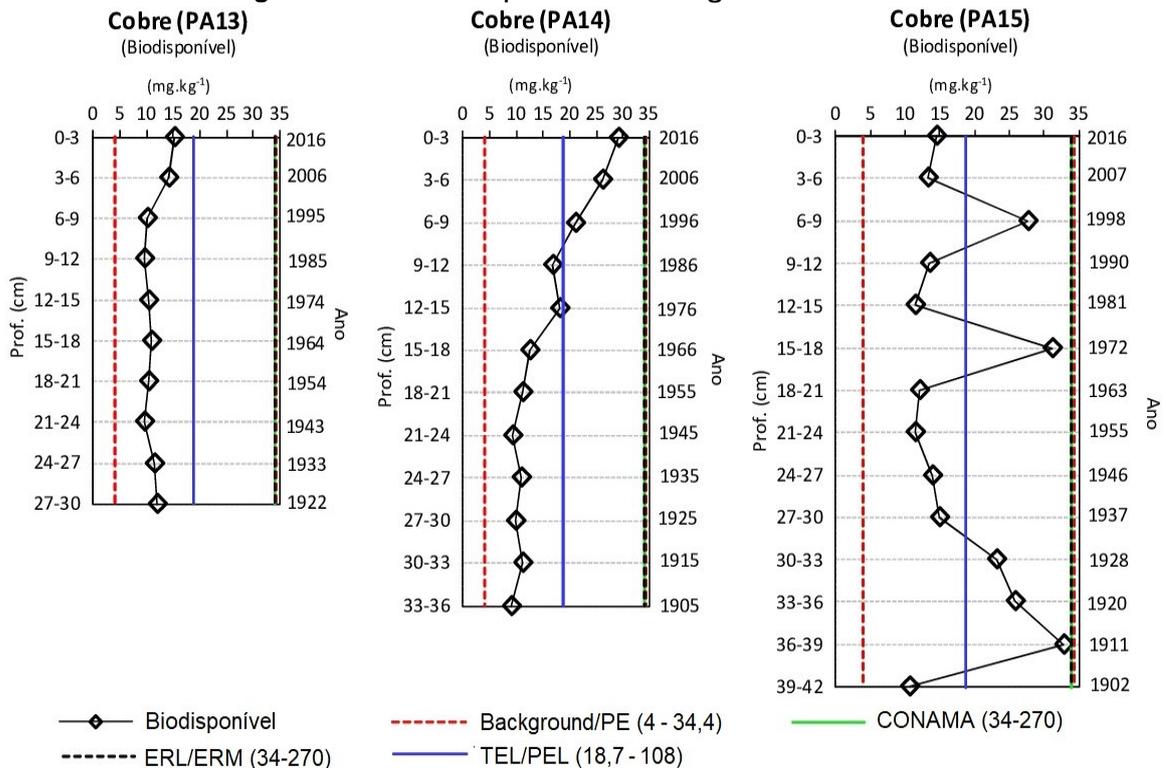
*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do background/PE.

Dentre os elementos químicos analisados nos testemunhos (PA13, PA14 e PA15) observou-se que as concentrações de Cu (analisado apenas na fração potencialmente biodisponível) no PA13 (de 1995 a 2016) e PA14 (de 1986 a 2016) apresentaram distribuição vertical crescente, dos referidos períodos em direção ao topo, indicando padrões tipicamente de contribuição antropogênica (Figura 55). Essa elevação se deve, provavelmente, em resposta ao aumento populacional e a ocupação desordenada das margens dos rios, que repercute em lançamento de resíduos sólidos. Já o testemunho PA15, que drena parte dos territórios das cidades de Paulista e Olinda, destacaram-se três picos de Cu (potencialmente biodisponível) nos anos de 1911, 1972 e 1998. Na década de 1911 a história remete que houve intensa queimada para geração de energia e funcionamento das locomotivas (até a chegada da eletricidade em Olinda e Paulista, 1914 e 1959, respectivamente) (ALCANTARA, 2002; NASCIMENTO, 2008), e o cobre pode ser um elemento liberado na queima da biomassa e precipitar por via seca no sedimento (WARDOYO, 2007). Já o ano de 1972 é a década posterior à implantação do Distrito Industrial de Paulista (1966), e neste período verificou-se crescimento da população, sobretudo na cidade de Olinda que registrou o maior aumento populacional histórico de 78,4%, entre as décadas de 1960 e 1970. E no ano 1998 não se verificou qualquer acontecimento que se pudesse relacionar tal elevação do elemento. Já com relação à comparação do Cu (potencialmente biodisponível) com os valores (totais) de *background*/PE e de agências ambientais, observou-se que, nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15), os valores obtidos se inseriram nos níveis de *background*/PE, mas destacaram-se determinadas concentrações do PA14 e PA15 (Figura 55) que, na fração potencialmente biodisponível, se inseriram no intervalo de efeito adverso da agência ambiental do Canadá (CCME: TEL/PEL).

O Pb (na fração total e potencialmente biodisponível) foi o elemento químico que nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15) apresentou uma tendência a distribuição vertical decrescente, com as menores concentrações na camada mais recente dos três testemunhos, em especial a partir da década de 1990 em direção ao topo dos perfis PA13 e PA14 (Figura 56). Esse fato corrobora com a tendência de diminuição do Pb no mundo (CCME, 1999d), devido às discussões ambientais iniciadas na década de 1970 que tratavam da redução do elemento, cujas mudanças iniciaram a partir da década de 1990 (PANTAROTO, 2007). Em aspectos gerais as concentrações nos três testemunhos mantiveram-se relativamente uniformes com

leve enriquecimento no PA15, em 1925 e 2007, mas não considerados anômalos (cerca de 2x o valor da média), representando menos de uma vez e meia do valor da média, na coluna sedimentar. Na comparação do Pb (total e potencialmente biodisponível) com os valores do *background* no Estado de Pernambuco foi observado que as concentrações de Pb no Rio Paratibe se mantiveram comparáveis ou excederam os níveis de *background*/PE nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15) e chegando a superar em duas ordens de grandeza o limite máximo no PA15. Em relação às agências ambientais verificou-se que determinadas concentrações de Pb (total e potencialmente biodisponível) no PA13 e PA14 apresentaram-se nos intervalos de efeito adverso. Entretanto recebeu destaque a coluna sedimentar do testemunho PA15, onde o Pb (total e potencialmente biodisponível) esteve predominantemente inserido entre os intervalos (mínimos e máximos) de efeito adverso das agências ambientais (Figura 56).

Figura 55 – Concentrações de Cu (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background*/PE e aos padrões das agências ambientais



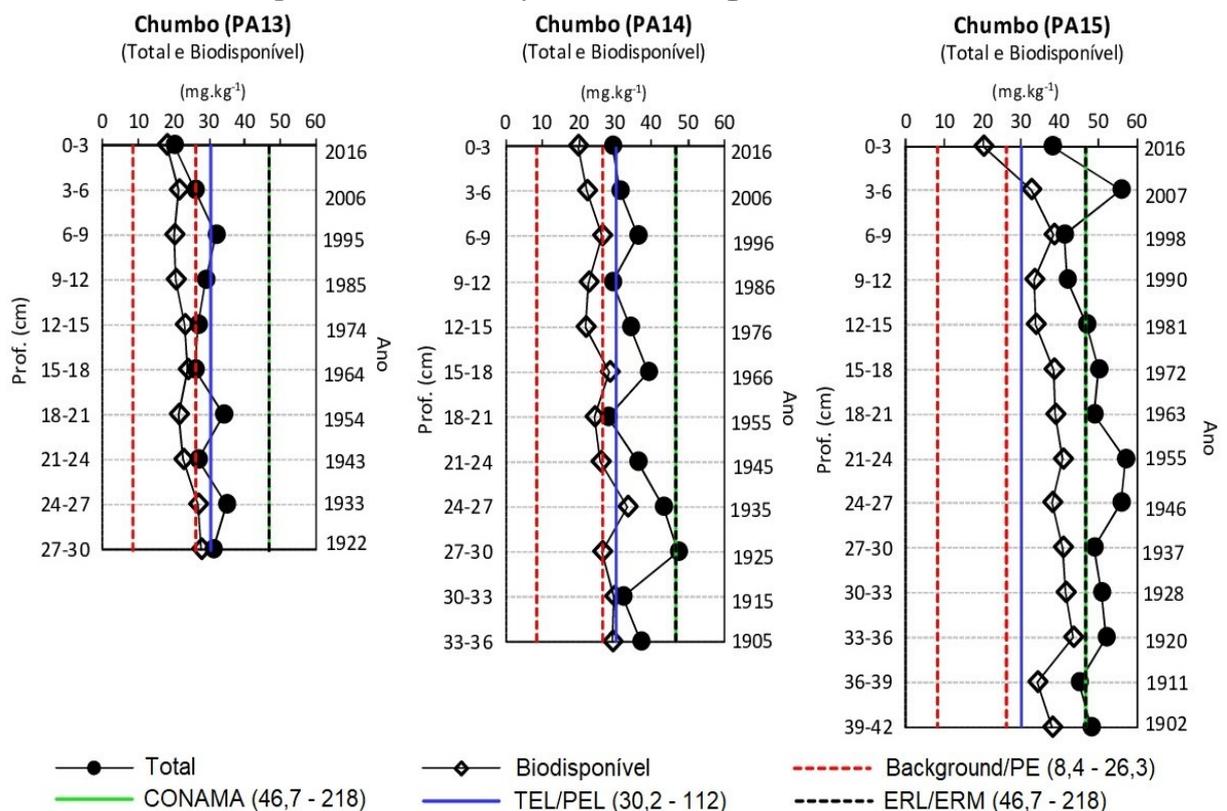
Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do *background*/PE e do intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

As concentrações de Zn variaram nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15), onde a fração potencialmente biodisponível acompanhou as oscilações da

fração total. Destacou o PA15 que apresentou um pico apenas na fração total (não acompanhado da fração potencialmente biodisponível) no ano de 1955 que ultrapassou em uma vez e meia a sua média na coluna sedimentar, e que foi antecedido por leve enriquecimento nas décadas duas anteriores (1937 e 1946). Observa-se que tais oscilações ocorreram no período histórico do pleno funcionamento das unidades têxteis (por volta da década de 1920 com declínio a partir de 1950), na cidade do Paulista, onde o Zn se faz presente nestes efluentes (componente do pigmento, tintas), embora o cromo seja mais representativo nos despejos têxteis (HUSSAIN et al., 2004), conforme já mencionado. E de acordo com Alcantara (2002) o zinco era trazido para a atual cidade do Paulista e utilizado nas construções e chaminés das fábricas têxteis.

Figura 56 – Concentrações de Pb (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE* e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do background/PE e do intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

É importante salientar que o PA15 (Rio Frágoso ou Doce) não recebe diretamente os influxos do Distrito Industrial de Paulista (próximo da rodovia BR-101) ele reflete os despejos provenientes dos rios Paratibe (PA13) e Canal da Tinta

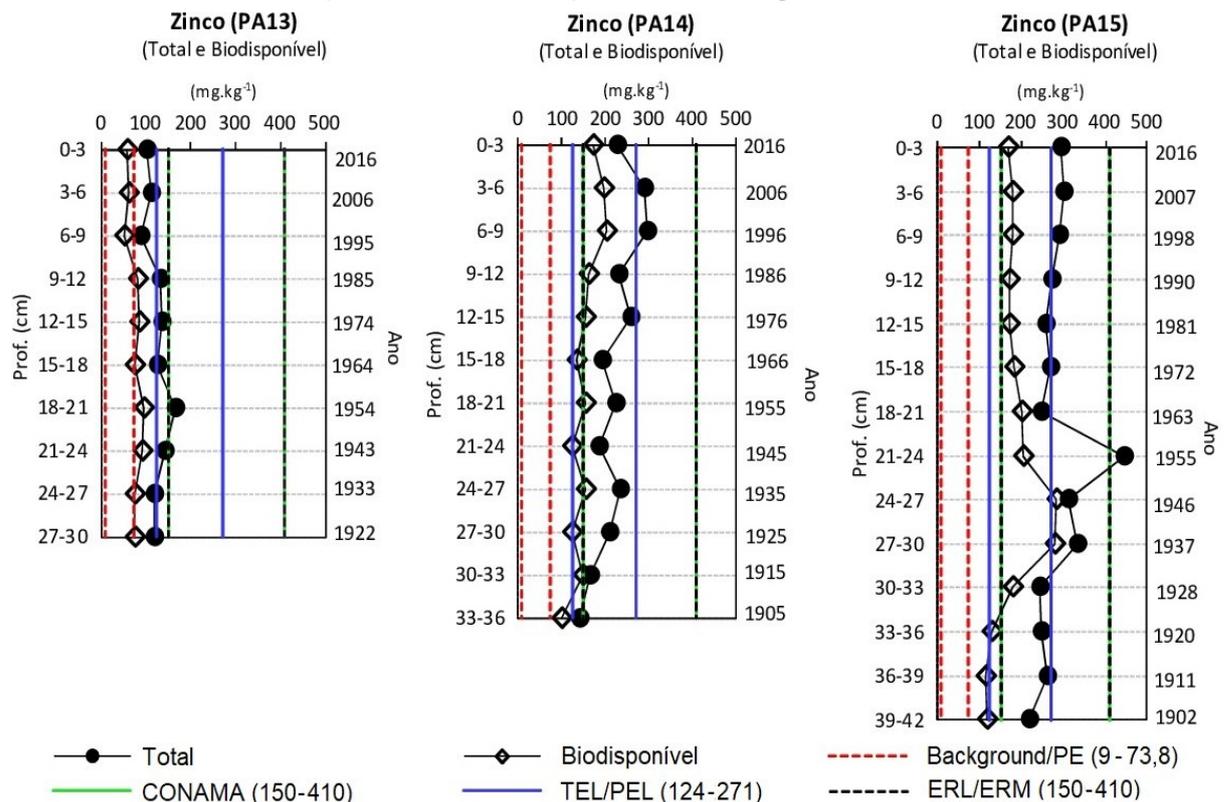
(PA14), pois a região de drenagem do Rio Frágoso (PA15) abrange áreas residencial e comercial das cidades de Paulista e Olinda, com uma indústria (produtos de limpeza, higiene e inseticida) que iniciou suas atividades no ano de 1946 em Paulista (TAVARES, 2010). No entanto na cidade de Olinda, de acordo com Souza (2013c) o processo de exploração das reservas de fosforitos marinhos foi iniciado no ano de 1953 (encerrada em 1968) e vários estudos (e.g. MENOR, et al., 1977; JARVIS et al. 1994; FAN, et al., 2018; GARNIT et al., 2012) apontam para a ocorrência de Zn associados aos fosforitos marinhos. Menor et al. (1975) coletou amostras de fosforito, no litoral norte de Pernambuco, detectando Zn na concentração média de 132 mg.kg^{-1} , e Horowitz & Dantas (1976) indicavam que os fosforitos podem apresentar elevadas quantidades de Zn, sendo assim sugere-se que o pico de Zn, em 1955, esteja relacionado ao processo de extração dos fosforitos (iniciado em 1953).

Na comparação com os valores do *background/PE* observou-se que as concentrações de Zn (total e potencialmente biodisponível) mantiveram-se no limite máximo ou acima dos valores do *background/PE* nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15), destacando-se o PA15 onde as concentrações chegaram a exceder em seis vezes o limite máximo do *background/PE* no PA15. Em relação às agências ambientais observou-se que determinadas concentrações do Zn (total) no PA13 e quase todas do Zn (total e potencialmente biodisponível) no PA14 e PA15 se inseriram em algum intervalo de efeito adverso das agências ambientais. Entretanto destacou-se o testemunho PA15 que apresentou valor de Zn (na fração total) que extrapolou os limites máximos estabelecidos pelo CONAMA, CCME (PEL) e USEPA (ERL) (Figura 57).

As concentrações de Ni apresentaram-se relativamente uniforme na fração potencialmente biodisponível e com variação pouco significativa na fração total nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15). Observou-se um leve enriquecimento no PA14 (2006) e PA15 (1972 e 1990) que representaram menos de uma vez e meia (1,5x) do valor da média da coluna sedimentar (Figura 58), representando assim a variação natural da dinâmica sedimentar. Na comparação do Ni com os valores do *background/PE* verificou-se uma tendência de Ni (fração total e potencialmente biodisponível) se inserir nos intervalos do *background/PE* nos três testemunhos (PA13, PA14 e PA15), no entanto algumas concentrações do Ni (fração total) no PA14 e PA15 apresentaram-se ligeiramente acima do intervalo máximo do

background/PE. Na comparação com as agências ambientais observou-se que concentrações de Ni (fração total) se inseriram próximos aos intervalos mínimos de efeito adverso das agências ambientais, ao longo das colunas sedimentares dos três testemunhos.

Figura 57 – Concentrações de Zn (total e biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE* e aos padrões das agências ambientais



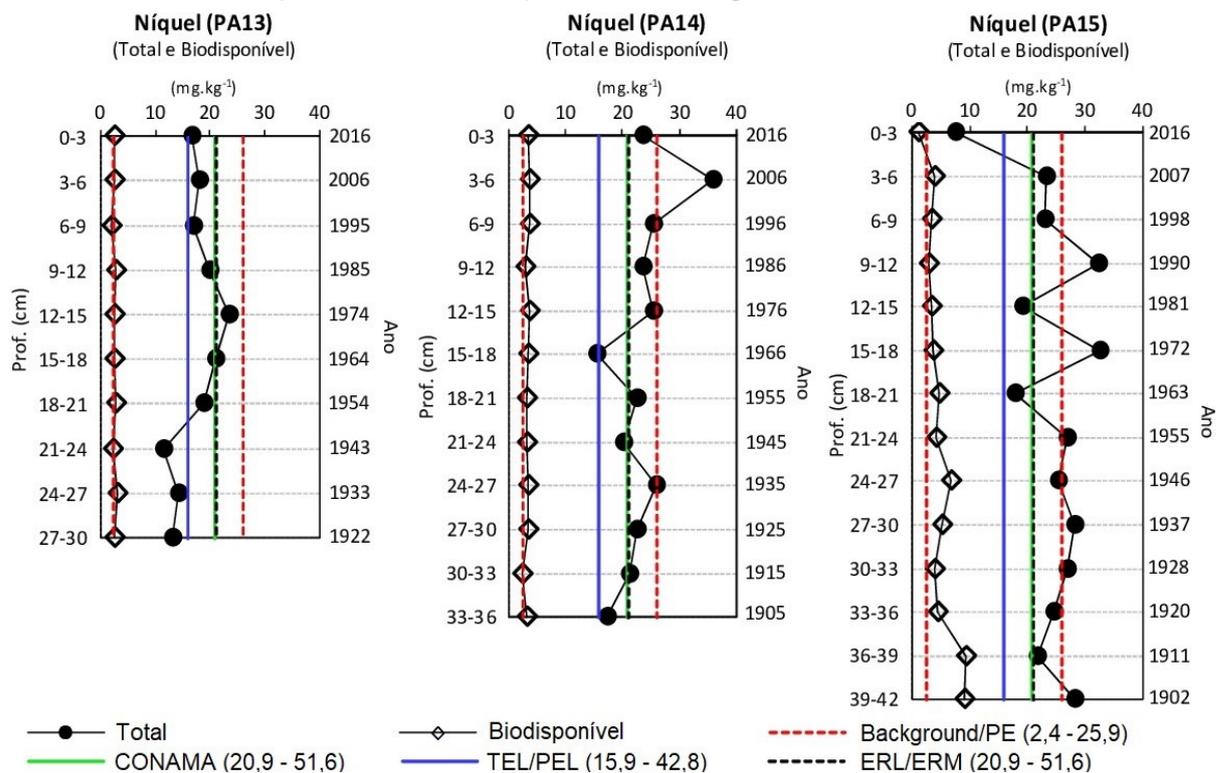
Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do *background/PE* e das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

Um elemento químico com relevante destaque foi o Cd que, mesmo sendo analisado apenas na fração potencialmente biodisponível, apresentou nos testemunhos (PA13, PA14 e PA15) concentrações acima do intervalo máximo do *background/PE* e dentro dos intervalos de efeito adverso das agências ambientais, cujas concentrações ao longo dos testemunhos apresentaram-se constantes (Figura 59). Na literatura, vários estudos apontam para a ocorrência natural de Cd associada a depósitos de fosforitos de origem marinha (e.g. AUER, 1977; PAGE et al., 1981; SIMPSON, 1981; KHAN, 1991; BAAR, et al., 1994; CICHY, 2014, SELIM, 2015). No litoral norte de Pernambuco os fosforitos marinhos, descritos em estudos (e.g.

MENOR, 1975; MENOR et al., 1977; REZENDE, 1994; SOUZA, 2006), se estendem descontinuamente de Olinda/PE (passando pelo Rio Paratibe) até as proximidades do município de Rio Tinto/PB. Os fosfatos basicamente representados pela apatita foram analisados por Menor et al., (1975) e nas amostras dos fosforitos, da faixa sedimentar costeira PE-PB, foram identificadas concentrações de Cd com valor médio de 4 mg.kg^{-1} . Na identificação de minerais pesados nos sedimento de fundo do Rio Paratibe, conforme item 9.1.4, foram detectadas em todas as amostras a presença da apatita (conforme Tabela 03) e de acordo com Jarvis et al. (1994) o Cd pode ocorrer incorporado à estrutura da apatita. Diante do exposto aponta-se que as concentrações constantes de Cd (potencialmente biodisponível) nos testemunhos são de origem geogênica e estão associadas aos depósitos de fosforitos marinhos que ocorrem na área de estudo.

Figura 58 – Concentrações de Ni (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE* e aos padrões das agências ambientais



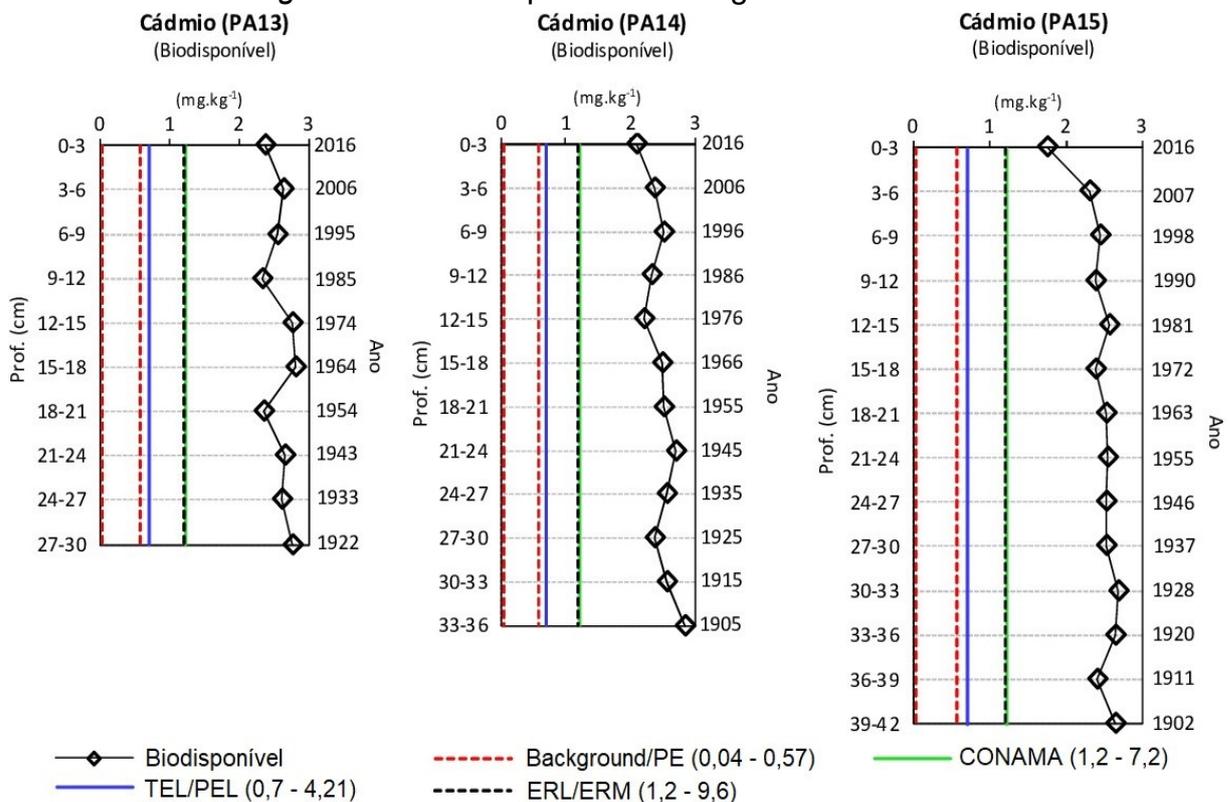
Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do background/PE e do intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

Quanto aos elementos que apresentaram variação pouco significativa nas concentrações ao longo dos testemunhos e mostraram distribuição vertical

relativamente uniforme destacam-se aqui o As e Cr (analisados apenas na fração potencialmente biodisponível). As concentrações desses elementos predominaram a apresentar pequenas variações ao longo das colunas sedimentares nos três testemunhos (Figuras 60 e 61). E quando comparados aos valores do *background* no Estado de Pernambuco e das agências ambientais observou-se que o As se manteve abaixo do nível mínimo do *background/PE* e das agências ambientais, enquanto o Cr apresentou valores inseridos nos níveis do *background/PE* e abaixo do intervalo mínimo das agências ambientais nos três testemunhos.

Figura 59 – Concentrações de Cd (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE* e aos padrões das agências ambientais



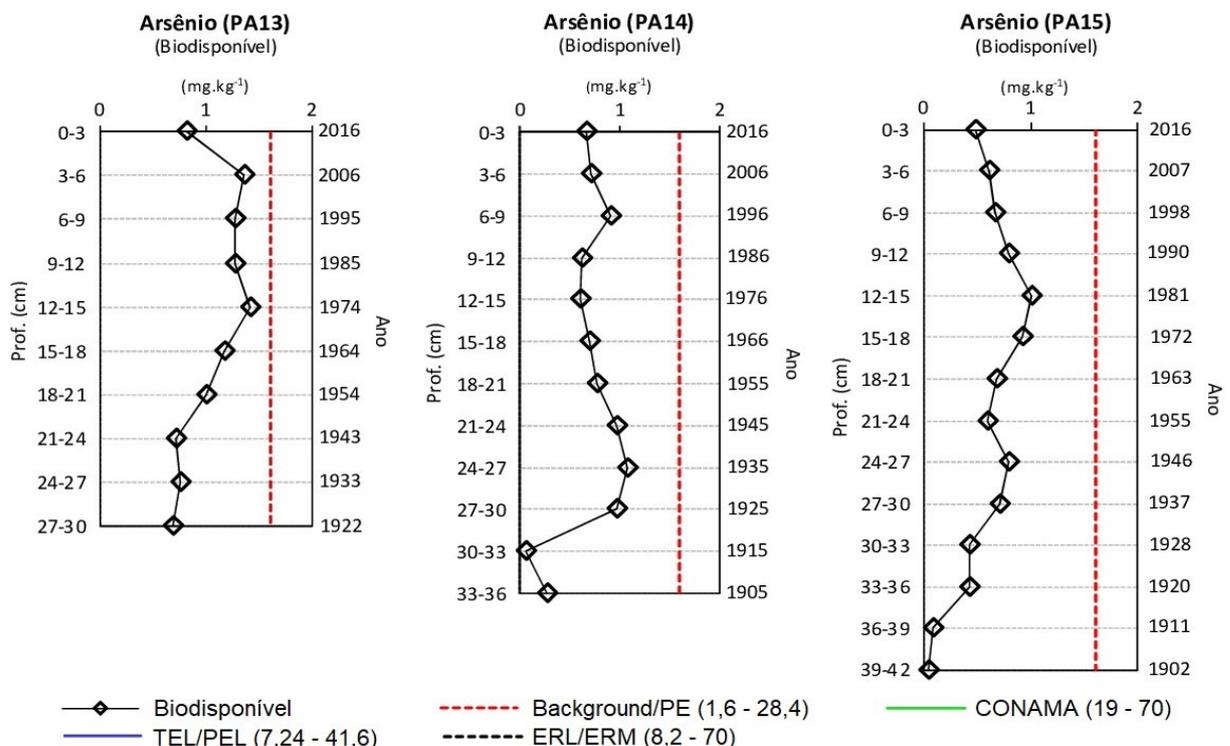
Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do *background/PE* e do intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

A determinação da concentração dos elementos químicos nos sedimentos de testemunhos do estuário do Rio Paratibe permitiu observar, em aspectos gerais, que o Cu e o Zn nos testemunhos, sobretudo no PA15 apresentaram variações nas concentrações que coincidiram com o contexto histórico das atividades humanas desenvolvidas na área, destacando-se a atividade industrial e mineradora, além do

crescimento populacional. Na distribuição vertical dos elementos químicos nos testemunhos verificou-se que as variações nas concentrações totais foram acompanhadas pela fração potencialmente biodisponível, indicando aporte proporcional nas duas frações. Entretanto destacaram-se o Pb (PA14: 1925; PA15: 2007), Zn (PA15: 1955) e Ni (PA14: 2006; PA15: 1972 e 1990) cujos enriquecimentos observados na fração total mantiveram-se superiores com a fração potencialmente biodisponível não acompanhando tais variações, não guardando a razão de biodisponibilidade. E na comparação dos elementos químicos com os valores do *background* no Estado de Pernambuco e das agências ambientais observou-se que o Al, Fe, Mn, Zn (ambos na fração total) e o Cd (na fração potencialmente biodisponível) apresentaram concentrações acima do nível máximo do background/PE, sobretudo receberam destaque o Cd, Cu, Pb e Zn que na fração potencialmente biodisponível se inseriram entre os intervalos (mínimos e máximos) das agências ambientais (CONAMA, CCME e USEPA) indicando a possibilidade de efeitos adversos (danosos) a biota.

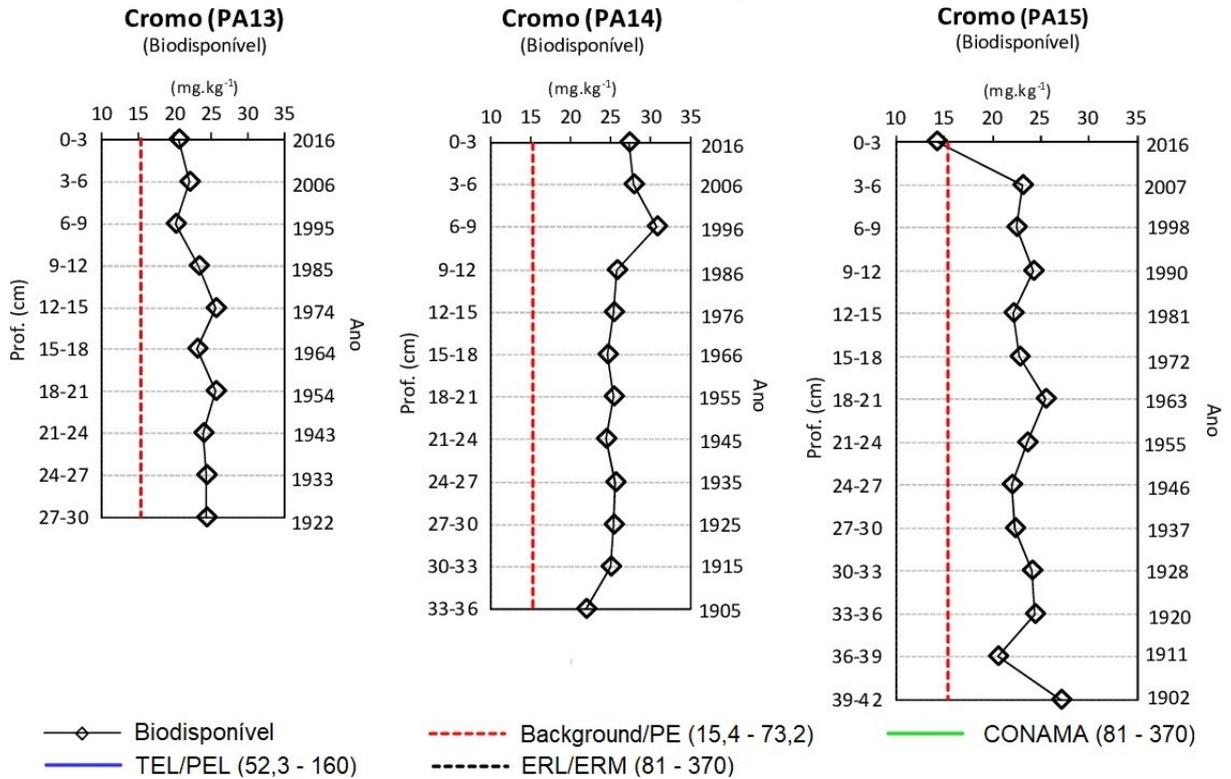
Figura 60 – Concentrações de As (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background*/PE e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica dos intervalos mínimo e máximo do background/PE e do intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

Figura 61 – Concentrações de Cr (biodisponível) no Rio Paratibe comparadas ao do *background/PE* e aos padrões das agências ambientais



Fonte: A Autora, 2019.

*Representação gráfica do intervalo mínimo do background/PE e sem o intervalo mínimo das agências ambientais: CCME (TEL/PEL); USEPA (ERL/ERM); CONAMA.

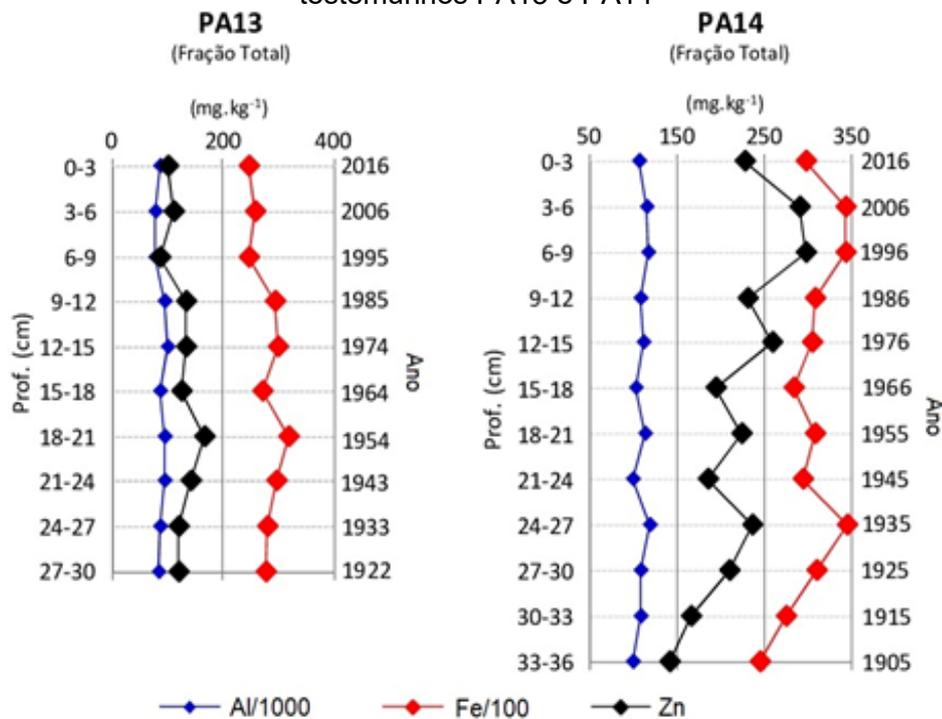
8.7.4 Matriz de Correlação aplicada aos dados geoquímicos analisados em sedimentos de testemunhos do estuário do Rio Paratibe

Na matriz de correlação aplicada aos testemunhos PA13 e PA14, com os elementos químicos analisados na fração total (Apêndice E), destacaram-se as fortes correlações, em ambos os testemunhos, entre Al-Fe e Fe-Zn, além de uma moderada correlação entre Al-Zn. Essas correlações (Al-Fe-Zn) sugerem que os elementos químicos estão ligados aos argilominerais, entretanto o Zn se associa fortemente ao óxi-hidróxido de Fe, ao longo da coluna sedimentar (Figura 62). Na correlação do testemunho PA15, com os elementos químicos em fração total, destacou-se a forte correlação entre FA-CT (0,8), indicando que o material carbonático varia continuamente associado à fração fina dos sedimentos ou ligado aos argilominerais, em todo o testemunho (Figura 63).

No teste de correlação aplicado aos elementos químicos, na fração potencialmente biodisponível, do testemunho PA13 as fortes correlações foram entre

Fe-Cu (0,9), Mn-Cu (0,9) e Zn-Cr (0,9), sugerindo que os óxi-hidróxidos de Fe-Mn são os componentes que controlam a distribuição vertical do Cu e o Cr associado com o Zn têm aporte comum. Todas as associações variaram conjuntamente ao longo da coluna sedimentar (Figura 64). No testemunho PA14, na fração potencialmente biodisponível, as correlações ocorreram entre Al-Zn-Cr, cuja associação demonstra que os argilominerais (representados pelo Al) controlam a distribuição dos elementos, e com aportes proporcionais ao longo do testemunho (Figura 65).

Figura 62 – Representação das fortes correlações entre Al-Fe-Zn (fração total) nos testemunhos PA13 e PA14



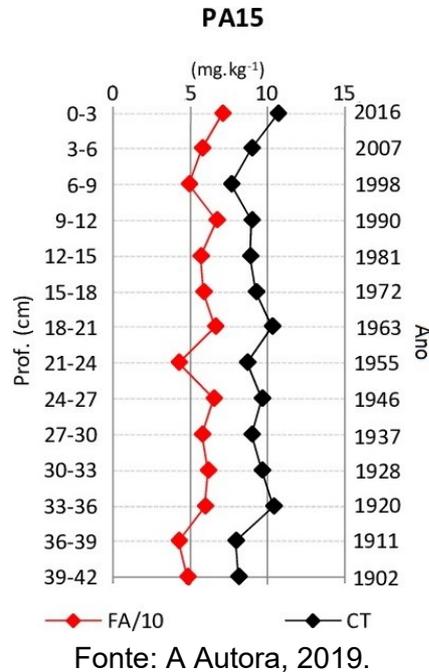
Fonte: A Autora, 2019.

*Fração total.

E por fim o teste de correlação aplicado ao testemunho PA15, na fração potencialmente biodisponível, verificou-se fortes correlações entre Pb-Cd (0,9), Cr-Cd (0,9), Pb-Cr (0,8) e FA-CT (0,8). A associação Pb-Cd denota ocorrência natural, enquanto as de Cr-Cd e Pb-Cr não apontam para associação natural (REIMANN & CARITAT, 1998), entretanto os aportes comuns desses elementos ocorrem ao longo dos anos em toda a coluna sedimentar do PA15 (Figura 66). Já a correlação entre FA e CT, também ocorrida no PA13 (na fração total), reforça que o material

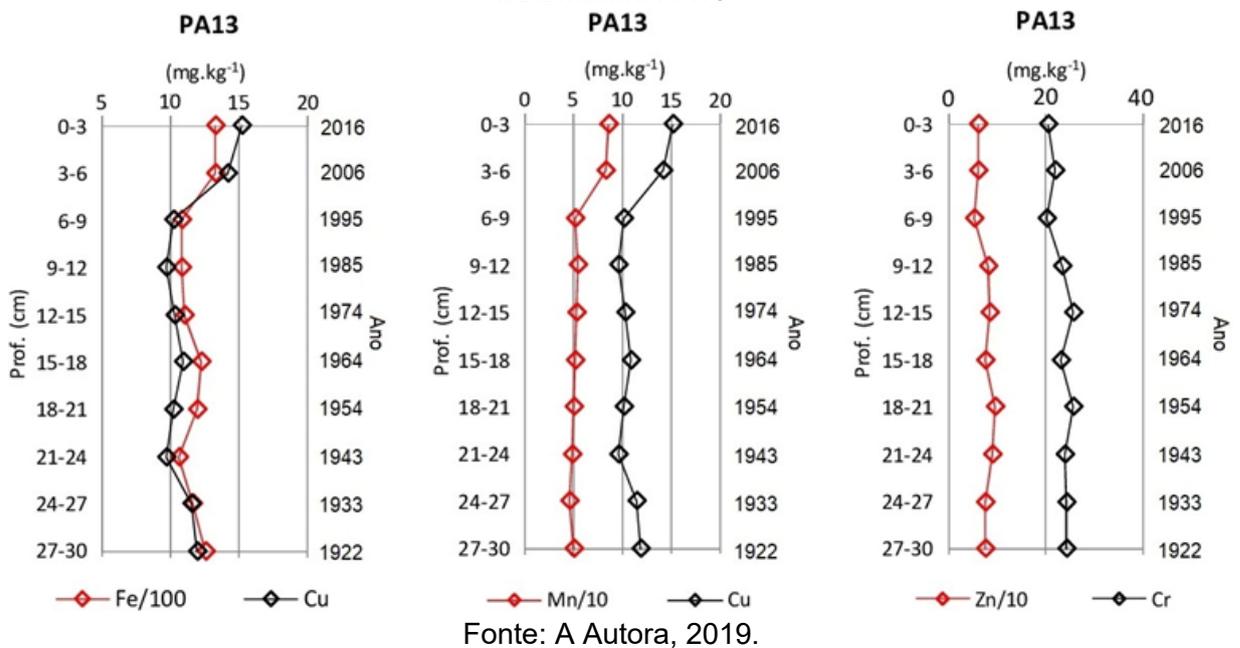
carbonático, ao longo dos anos, esteve associado à fração fina ou ligado aos argilominerais.

Figura 63 – Representação das fortes correlações entre FA-CT do testemunho PA15



*Fração Total.

Figura 64 – Representação das fortes correlações entre Fe-Cu, Mn-Cu e Zn-Cr no testemunho PA13

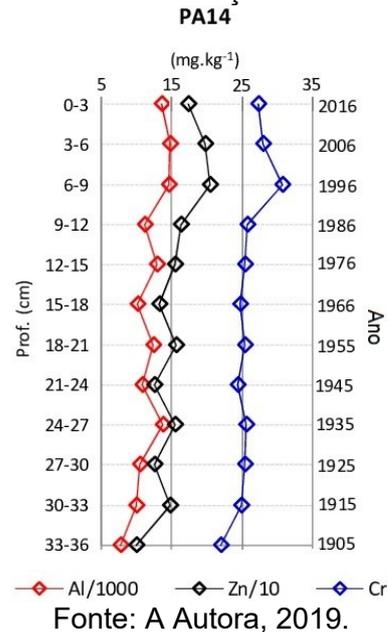


*Fração potencialmente biodisponível.

O teste de correlação aplicado aos dados aos testemunhos (PA13, PA14 e PA15) indicou quais elementos químicos ocorrem associados ao longo dos anos na

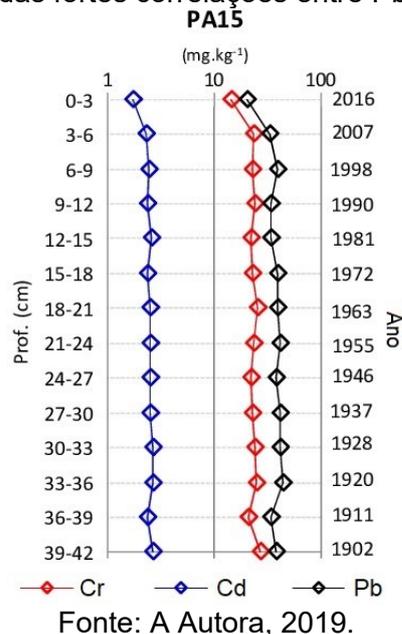
coluna de sedimentos, bem como permitiu identificar que nas correlações $> 0,8$ as concentrações dos elementos variaram proporcionalmente da base ao topo dos testemunhos. E com base neste tratamento estatístico verificou-se que o óxi-hidróxido de Fe e os argilominerais (representados pelo Al) foram importantes componentes que controlaram a distribuição química dos elementos nos sedimentos testemunhados.

Figura 65 – Representação das fortes correlações entre Al-Zn-Cr no testemunho PA14



*Fração potencialmente biodisponível.

Figura 66 – Representação das fortes correlações entre Pb-Cr-Cd no testemunho PA15



*Fração potencialmente biodisponível com valores em escala logarítmica.

9 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) NOS SEDIMENTOS DE FUNDO E TESTEMUNHOS

O Fator de Enriquecimento (FE) é um índice que permite avaliar se um elemento químico está sendo enriquecido (por insumos antropogênicos) quando comparado com um valor de referência ou *background* (concentração natural) (COVELLI & FONTOLAN, 1997). Nesta pesquisa o FE foi determinado utilizando os valores de referências médios de *background* para os sedimentos nos estuários do Estado de Pernambuco, proposto por Mendes (2015) (Tabela 8). Esse procedimento foi adotado devido a pouca profundidade atingida nos testemunhos coletados no sistema estuarino do Rio Paratibe, sendo assim, será possível identificar os elementos químicos que se apresentam enriquecidos (com potencial contaminante) em relação aos estuários de Pernambuco.

Tabela 8 - Valor médio de *background* para os sedimentos estuarinos de Pernambuco

Elemento químico	Valor Médio (mg.kg ⁻¹)
Al	22.100
Fe	44.900
Mn	235,67
Pb	15,63
Zn	29,99
Ni	9,19

Fonte: Mendes, 2015.

A determinação do FE foi dada pela razão do elemento químico com o elemento normalizador da amostra pela mesma razão encontrada na linha de *background* ($FE = (C_{EQ}/C_{EN})_{amostra} / (C_{EQ}/C_{EN})_{background}$, onde o C_{EQ} corresponde a concentração do elemento químico e o C_{EN} se refere a concentração do elemento normalizador). O Al foi utilizado como elemento normalizador devido os aluminossilicatos serem um dos principais constituintes da fração fina dos sedimentos com a qual os elementos traços comumente se associam (COVELLI & FONTOLAN, 1997; HORTELLANI et al., 2008). O FE indicará o quanto o elemento químico está enriquecido em relação às concentrações consideradas naturais (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Os valores do FE nos sedimentos de fundo e testemunhos do Rio Paratibe foram dispostos no Apêndice F. E para interpretação dos obtidos foi adotado o

modelo proposto por Sutherland (2000) que determina cinco categorias para o enquadramento o grau de poluição a partir do FE, conforme tabela 9. Ressalta-se que o FE foi calculado nos elementos químicos analisados em extração total (Al, Mn, Ni, Pb e Zn) devido a concentração potencialmente biodisponível referir-se à uma fração contida no total.

Tabela 9 - Categorização do grau de poluição para o FE

Categoria	FE	Enriquecimento	Grau de Poluição
1	< 2	Mínimo	Nenhuma ou mínima poluição
2	2 -5	Moderado	Poluição moderada
3	5 - 20	Significativo	Poluição significativa
4	20 - 40	Muito alto	Poluição muito forte
5	> 40	Extremo	Extrema poluição

Fonte: Sutherland, 2000.

Os valores do FE <2 obtidos para o Fe, Mn, Ni e Pb nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe indicaram que não houve evidências de enriquecimento (contribuições antropogênicas) em relação aos estuários de Pernambuco, sugerindo mínima ou nenhuma poluição por esses elementos químicos. Entretanto ocorreu enriquecimento para o Zn na categoria 2, indicando poluição moderada nas estações superficiais PA10, PA14 e PA15 e nos testemunhos PA14 (de 1976 a 2016) e no PA15 (1937 a 1955 e de 1998 à 2016). Destacou-se, portanto, o enriquecimento do Zn nos testemunhos, que além de refletir insumos antropogênicos podem se relacionar aos fosforitos existentes na região e de acordo com Horowitz & Dantas (1976) as jazidas de fosforitos podem concentrar elevadas quantidades do elemento.

10 DISCUSSÕES ACERCA DAS CONCENTRAÇÕES E SOLUBILIZAÇÃO DO ZINCO

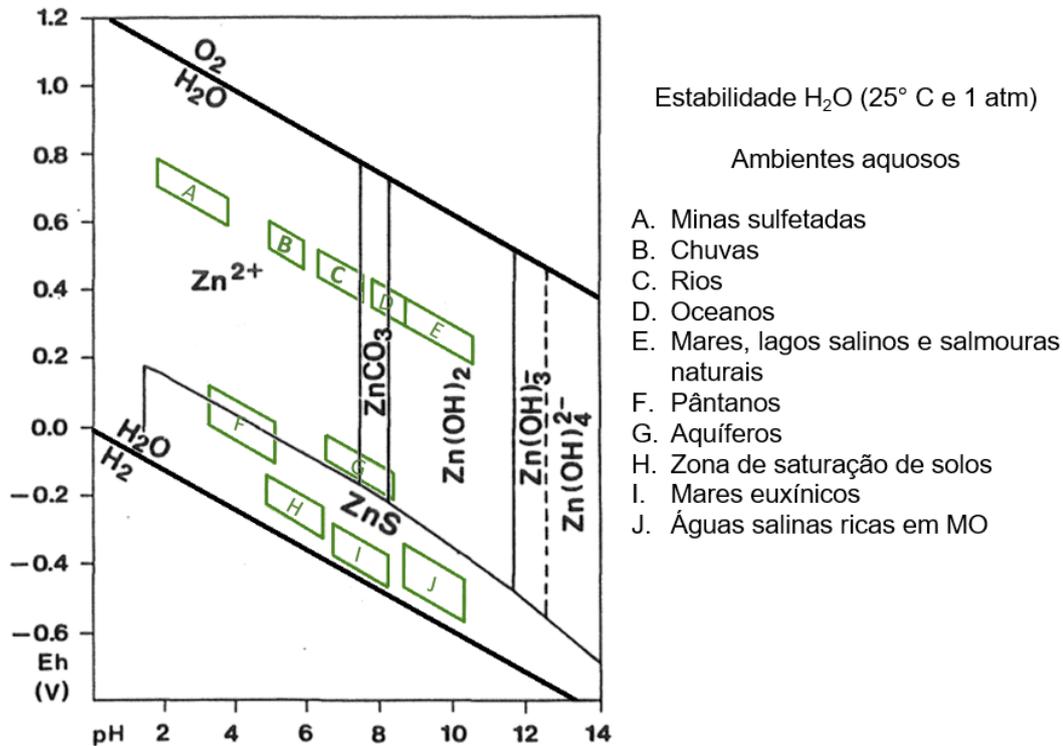
Os dados estudados nos sedimentos do Rio Paratibe indicaram que o Zn foi o elemento químico que se destacou como potencial contaminante na zona urbano-industrial que está assentada sobre os depósitos de fosforitos marinhos, contendo teores Zn (com até 4,4x a média do *background* do Estado). Os valores de zinco obtidos nos sedimentos (fundo e testemunho) na fração potencialmente biodisponível se inseriram nos intervalos de efeito adverso do CONAMA (123-410 mg.kg⁻¹), CCME (124-271 mg.kg⁻¹) e USEPA (150-410 mg.kg⁻¹), mas não excederam os limites máximos.

Um mecanismo utilizado para avaliar a ecotoxicidade de um elemento químico é através da especiação (YE, et al, 2015), que possibilita identificar a forma (solúvel, trocável, ligados aos óxi-hidróxidos de Fe e Mn, carbonatos, fosfatos, sulfatos dentre outros) em que o elemento está presente e seu efeito no ambiente (DEVESA-REY et al, 2010). Neste estudo, portanto, foi realizado o prognóstico da especiação do zinco com base nas condições de pH medidas para o sistema investigado, conforme diagrama de Eh-pH (25° C e 1 atm) (Figura 67). Esse prognóstico apontou que o zinco, no Rio Paratibe, pode se apresentar na forma solúvel (Zn²⁺), assim como também precipitado na forma de carbonato (ZnCO₃). No ambiente aquoso em condições oxidantes o íon livre de zinco (Zn²⁺) persiste até pH 7-8, acima desses valores de pH os hidróxidos e carbonatos tornam-se dominantes, e em circunstâncias redutoras (Eh < 0 mV) o ZnS é a forma que prevalece (BJORNSDOTTIR, 1996).

A solubilização do Zn do sedimento de fundo para a água depende de fatores como o pH, podendo ocorrer pela elevação da acidez (pH < 7) ou da alcalinidade (pH > 11), entretanto em pH neutro o elemento fica insolúvel (REIMANN & CLARITAT, 1998). No Rio Paratibe foram medidos os valores de pH que variaram entre 6,2 a 8,3, sendo que os picos de concentrações de zinco potencialmente disponível ocorreram nas estações PA9, PA10, PA14 e PA15, onde o pH foi de 6,2; 6,4; 7,1 e 7,1, respectivamente, indicando que na zona urbano-industrial (PA9 e PA10) as condições do pH (ligeiramente mais ácido) poderia promover a solubilidade do zinco, enquanto na zona estuarina (PA14 e PA15) em pH neutro o zinco permaneceria insolúvel. Dentre as possíveis espécies prognosticadas no Rio

Paratibe, a forma solúvel (Zn^{2+}) e não combinada em complexos é a que pode ser assimilada mais eficientemente pelos organismos, levando-se em consideração o que é arguido nos estudos de MORRISON et al. (1989). Para a área investigada, esta espécie química do zinco (Zn^{2+}) é mais propícia a ocorrer nas estações PA9 e PA10 fazendo com que este trecho (urbano) do rio se enquadre como o mais ambientalmente comprometido para os ecossistemas existentes.

Figura 67 – Diagrama de Eh-pH do Zn ($Zn + CO_2 + H_2O$) para sistemas com 25° C e 1 atm



Fonte: A Autora, 2019.

* Esquema compilado dos diagramas de Solomons & Forstner, 1987; e Bjorndottir, 1996.

Diante desse cenário ao se considerar que a concentração média ($88,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) de zinco nos sedimentos (na fração potencialmente biodisponível) seja solubilizada (Zn^{2+}) nas águas do Rio Paratibe, os organismos poderiam ficar expostos a cerca 17,6x mais que o valor máximo (5 mg/L) determinado para o lançamento de efluentes no país (CONAMA: Resoluções 357/2005 e 430/2011). A situação levantada é relevante por que, em geral, as águas com concentrações elevadas de íons metálicos livres podem representar risco para os organismos aquáticos, e a biodisponibilidade do elemento químico está associada aos íons livres (SUNDA et al., 1987). E sem dúvida durante eventos como dragagem, fortes chuvas ou mesmo variação na taxa de fluxo, etc., os sedimentos contendo zinco são

transportados e podem ser disponibilizados na água (USEPA, 2002). É importante ressaltar que o zinco é um oligoelemento essencial aos organismos e de acordo com World Health Organization (2004) a ingestão diária em água potável para o ser humano (adulto) deve ser inferior a 0,2mg/dia (200 mg/kg⁻¹). Os elevados níveis de zinco podem provocar efeito adverso (MANAHAN, 2000), onde a sua interação com outros oligoelementos, especialmente o cobre, pode resultar em toxicidade (HILL & MATRONE, 1970) e colocar em risco a qualidade do ambiente.

A determinação do prognóstico da especiação do zinco apontou a importância de estudos futuros para uma melhor compreensão das complexas formas do zinco e seus efeitos ecotoxicológicos no ambiente aquático do Rio Paratibe. Para tal sugere-se o estudo com a determinação isotópica (como ⁶⁴Zn e ⁶⁶Zn,) a ser obtida nas fontes potenciais geogênicas (afloramentos de fosforitos em Paulista e Olinda) e antropogênicas (lodo de esgoto em Paulista e Olinda) para se definir a potencial fonte do zinco no Rio Paratibe.

11 CONCLUSÕES

O estudo geoquímico e geocronológico nos sedimentos Rio Paratibe forneceu, pela primeira vez, os registros atuais e históricos das suas condições ambientais nos últimos 114 anos. A investigação dos sedimentos de fundo do Rio Paratibe permitiu constatar que as concentrações dos elementos químicos estiveram predominantemente mais elevadas a partir da BR-101 para leste, em direção ao estuário, em região urbana-industrial. Os valores do Cu (2,4 - 36 mg.kg⁻¹); Zn (5 - 225,9 mg.kg⁻¹) e Cd (0,8 - 4,7 mg.kg⁻¹) na fração potencialmente biodisponível, prontamente assimilável pelos organismos, se inseriram nos intervalos de efeitos adversos preconizados pelo CONAMA (Cu: 34 - 270 mg.kg⁻¹; Zn: 23 - 410 mg.kg⁻¹; e Cd: 0,6 - 7,2 mg.kg⁻¹), CCME (Cu: 18,7 - 108 mg.kg⁻¹; Zn: 124 - 271 mg.kg⁻¹; e Cd: 0,7 - 4,2 mg.kg⁻¹) e USEPA (Cu: 34 - 270 mg.kg⁻¹; Zn: 150 - 410 mg.kg⁻¹; e Cd: 1,2 - 9,6 mg.kg⁻¹), indicando que no Rio Paratibe há elementos químicos com concentrações consideráveis para provocar efeitos adversos, devido a estarem hospedados na fração facilmente assimilável pelos organismos.

O predomínio de elevadas concentrações de elementos químicos (como Cu > 21 mg.kg⁻¹, Pb > 32 mg.kg⁻¹, Zn > 136 mg.kg⁻¹, Cr > 15 mg.kg⁻¹ e Ni > 23 mg.kg⁻¹) nas estações PA9 e PA10 (a jusante do Distrito Industrial e início da zona urbana) indicaram que esse trecho do rio se configura como o mais comprometido da área de estudo. Os dados de testemunhos revelaram que o Zn (\leq 444 mg.kg⁻¹), na fração total, excedeu os limites máximos preconizados pelas agências ambientais (CONAMA: 410 mg.kg⁻¹; CCME: 271 mg.kg⁻¹ e USEPA: 410 mg.kg⁻¹) e historicamente indicou relação com a atividade mineradora desenvolvida na área entre os anos de 1953 até 1968.

Nos tratamentos estatísticos aplicados aos sedimentos de fundo evidenciou-se duas situações em que o rio está submetido. Na primeira situação identificou-se uma região mais preservada que está situada mais à montante (parte do médio e no alto curso), sendo representada pela APA Aldeia-Beberibe (pouco habitada). Já a segunda está localizada na zona urbana-industrial (com significativo adensamento populacional) e apresentando características notórias de alterações por ações humanas. Uma avaliação do potencial de biodisponibilidade dos sedimentos de fundo revelou que o Pb e o Zn atingiram até cerca de 80% e 60%, respectivamente, da concentração total desses elementos na zona urbana-industrial (incluindo o

estuário), indicando que os organismos podem estar em situação risco de efeito adverso, sobretudo, pelo Pb que é um elemento químico não essencial e tóxico.

Nos testemunhos estuarinos do Rio Paratibe (PA13; PA14 e PA15) o Cd manteve valores constantes (variando de 1,7 a 2,8 mg.kg⁻¹), ao longo dos perfis, demonstrando proveniência geogênica provavelmente relacionado aos fosforitos marinhos da área, cuja literatura relata vastamente a ocorrência do Cd associados naturalmente aos fosforitos de origem marinha (e.g. MENOR, et al., 1977; JARVIS et al. 1994; GARNIT et al., 2012; FAN, et al., 2018). Destacaram-se o Cu e o Zn que apresentaram picos considerados anômalos (Cu: 27,7-32,9 mg.kg⁻¹ e Zn 444 mg.kg⁻¹) que revelaram assinaturas antrópicas por se relacionarem às ações humanas desenvolvidas (principalmente a partir do ano de 1911 a 1998) como a industrial e a mineração, bem como pelo crescimento populacional. Os elementos químicos como o Cd, Cu, Pb e Zn, na fração potencialmente biodisponível, se inseriram em intervalos de efeito adverso de algum órgão regulador ambiental como o CONAMA (Cd: 1,2-7,2 mg.kg⁻¹; Cu: 34-270 mg.kg⁻¹; Pb: 46,7-218 mg.kg⁻¹; Zn: 150-410 mg.kg⁻¹), CCME (Cd: 0,7-4,21 mg.kg⁻¹; Cu: 18,7-108 mg.kg⁻¹; Pb: 30,2-112 mg.kg⁻¹; Zn: 124-271 mg.kg⁻¹) e USEPA (Cd: 1,2-9,6 mg.kg⁻¹; Cu: 34-270 mg.kg⁻¹; Pb: 46,7-218 mg.kg⁻¹; Zn: 150-410 mg.kg⁻¹), indicando a possibilidade de que os organismos estão e/ou estiveram submetidos a algum tipo de risco de toxicidade.

Dentre os elementos químicos o Zn apresentou enriquecimento moderado nos sedimentos de fundo das estações PA10, PA14 e PA15 e nos testemunhos PA14 e PA15, onde esse enriquecimento evidenciou influências antropogênicas, principalmente, remetendo aos fosforitos da área que concentram teores do elemento (e.g. MENOR, et al., 1977; JARVIS et al. 1994; GARNIT et al., 2012; FAN, et al., 2018) cuja atividade mineradora ocorreu no período de 1953 a 1960. O zinco também se destacou por ser o único elemento químico que na fração total (testemunho PA15) extrapolou os limites máximos das agências ambientais como o CONAMA (Zn: 150-410 mg.kg⁻¹) CCME (Zn: 124-271 mg.kg⁻¹) e USEPA (Zn: 150-410 mg.kg⁻¹) estações superficiais (PA9, PA10, PA14 e PA15) inseridas na zona urbana-industrial, o Zn apresentou elevadas concentrações (136,80 a 225,90 mg.kg⁻¹) na fração potencialmente biodisponível. Diante das relativamente elevadas concentrações do Zn, foi realizado um prognóstico da especiação do Zn, com base nas condições de pH. O resultado obtido apontou para a possibilidade de o Zn estar no ambiente na forma solúvel (Zn²⁺), cuja forma solubilizada em águas é mais

eficientemente assimilada pelos organismos. As concentrações do Zn em sedimentos sendo solubilizadas nas águas do Rio Paratibe representaria cerca de 17 vezes o valor máximo (5 mg/L) determinado para o lançamento de efluentes no país (considerando a Resolução 430 do CONAMA). Embora o zinco seja um elemento essencial aos organismos sua concentração relativamente elevada e também sua interação com outros oligoelementos (como o Cu) pode resultar em toxicidade e conseqüentemente comprometer a qualidade do meio.

O estudo dos sedimentos do Rio Paratibe conclui que o corpo hídrico se encontra relativamente preservado no seu domínio superior, mas é notória a situação de comprometimento a partir da zona urbana-industrial, em direção ao seu estuário. E os dados de testemunhos deixaram impressos os registros das ações humanas que ocorreram em determinados períodos da história, como a atividade industrial (têxtil, a partir da década de 1910 até meados de 1930), a mineração (1955), bem como o crescimento populacional (a partir da década de 1980). Diante dos resultados apresentados nesta pesquisa sugere-se estudos complementares para se identificar os potenciais efeitos ecotoxicológicos dos elementos químicos no rio e se monitorar, daqui em diante, a qualidade ambiental do principal curso hídrico da cidade do Paulista/PE.

REFERÊNCIAS

- ACE (Appalachian Citizens Enforcement Project). **Water quality. The Alliance for Appalachia**. 2018. Disponível em: <http://www.ace-project.org/water-quality-101/>. Acesso em: 2 fev. 2018.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals**. 2nd. Springer, 2001. 884 p.
- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização geoquímica de metais-traços na plataforma continental Nordeste Oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**. 21(3): 304-323. 2007.
- ALAMGIR, M. **The Effects of Soil Properties to the Extent of Soil Contamination with Metals**. In: Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils. (Editors: Hiroshi Hasegawa; Rahman Hiroshi; Ismail M. M. Mohammad). Springer. 2016, p. 1-19.
- ALCANTARA, L.M. **Paulista e sua história: algumas contribuições**. Ed. Claranto, 2002. 162 p.
- APAC (Agência Pernambucana de Águas e Climas). **Boletim do Clima e Monitoramento Pluviométrico**, Disponível em: <<http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/>; <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/monitoramento-pluvio.php>>. Acesso em: 17 out. 2016.
- APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F. **The calculation of lead-210 dates assuming a Constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment**. Elsevier, 5(1):1-8, 1978.
- ARRUDA, G.N. **Avaliação das concentrações recentes e históricas de metais pesados nos sedimentos de fundo do estuário do rio Formoso, Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Geociências), Univ. Fed. de Pernambuco. Recife, 2010. 144 p.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological profile for lead**. U.S. Dep. of Health and Human Services. Public Health Service. 2007. 582 p.
- AUER, C. **Cadmium in phosphate fertilizer production**. Office toxic substances, Env. Protection Agency (EPA), Midwest Research Instruction Report. 1977. 48 p.
- BAAR, H.J.W.; SAAGER, P.M.; NOLTING; R.F.; MEER, J.V. **Cadmium versus phosphate in the world ocean**. Elsevier. Marine Chemistry. 46 (3): 261-281, 1994.
- BARBOSA, J.A.; SOUZA, E.M.; LIMA FILHO, M.; NEUMANN, V.H.; MORAES, A.M. **Estratigrafia da faixa costeira Recife-Natal (Bacia Paraíba e Plataforma Natal), NE Brasil**. Estudos Geológicos, 17(2): 3-30, 2007.
- BERNARDI, J.V.E.; LACERDA, L.D.; DOREA, J.G.; LANDIM, P.M.B.; GOMES, J.P.O.; ALMEIDA, R.; MANZATTO, A.G.; BASTOS, W.R. **Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no Alto Rio Madeira e afluentes, Amazônia Ocidental**. Geoquímica Brasiliense, 23(1): 79-90, 2009.
- BEURLLEN K. **Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa**. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 16(1): 43-54, 1967a.
- BEURLLEN K. **Paleontologia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa**. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 16(1): 73-79, 1967b.

BING, H.; WU, Y.; SUN, Z.; YAO, S. **Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China.** Journal of Environmental Sciences, 23 (10): 1671-1678, 2011.

BORGES, F.M. **Marim dos Caetés: Caracterização histórico-arqueológica do Sítio do Campo, Paulista - PE (Séculos XVII e XVIII).** Dissertação (Mestrado em Arqueologia e Conservação do Patrimônio): Centro de Filosofia e Ciências Humanas/UFPE. Recife, 2005. 204 p.

CANTLE, J.E. **Atomic absorption spectrometry.** Amsterdam: Elsevier, 1982. 448 p.

CARVALHO, A. M.; NETO, A. R. P.; SANTOS, V. L. C. S. **Distribuição geoquímica dos teores de carbonato, carbono orgânico total, lipídios, hidrocarbonetos (HPAs) e metais pesados nos sedimentos da região oceânica do Rio de Janeiro.** Rev. Candombá, 1 (1): 70-84, 2005.

CARVER, R. **Procedures in sedimentary petrology.** New York, Wiley-Interscience, 1971, p. 573-596.

CHAPMAN, D.; KIMSTACH. **Water quality assessments: A guide to use of biota, sediments and water in Environmental Monitoring.** World Health Organization (WHO). 2nd ed. 1996. 651 p.

CHAPMAN, P. M.; WANG F.; Adams, W.; Green, A. **Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids.** Environ. Sci. Technol., 33 (22):3937-3941, 1999.

CHAUDHARY, S; BANERJEE, D.K.; KUMAR, N.; YADAV, S. **Assessment of bioavailable metals in the sediments of Yamuna flood plain using two different single extraction procedures.** Sustainable Environment Research, 26(1): 28-32, 2016.

CUTLER, C.P. **Use of Metals in Our Society.** Metal Allergy (chapter 1), Springer International Publishing. p.3-6, 2018.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Introduction. 2001. 3p.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Aluminium.** In: Canadian environmental quality guidelines. 1999. 9p.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Arsenic.** In: Canadian environmental quality guidelines. 1999a. 9p.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper.** In: Canadian environmental quality guidelines. 1999b. 9p.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Chromium.** In: Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. 1999c. 11p.

- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead**. In: Canadian environmental quality guidelines. 1999d. 10p.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Nickel**. In: Canadian environmental quality guidelines. 2015. 14p.
- CDW (Committee on Drinking Water). **Manganese in drinking water**. Canada. 2016. 116p.
- CICHY, B.; JAROSZEK, H.; PASZEK, A. **Cadmium in phosphate fertilizers; ecological and economical aspects**. Chemik, 68 (10): 837–842, 2014.
- COVELLI, S.; FONTOLAN, G. **Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines**. Environmental Geology, 30 (1/2): 34-45, 1997.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Diagnóstico socioambiental do litoral norte de Pernambuco**. Recife, 214p. 2003.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Relatório e monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do Estado de Pernambuco em 2016**. Relatório das bacias hidrográficas. Recife, 2017. 106p.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Estudo da Vulnerabilidade e Proposta de Proteção de Aquíferos da Faixa Costeira Norte de Pernambuco**. Relatório Final. Recife, 2005. 183p.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Estação Ecológica de Caetés – Plano de Manejo Fase I**. Recife, 2006. 63p.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Plano de Manejo da Área de Proteção Ambiental – APA Aldeia-Beberibe. Diagnóstico Socioeconômico e Ambiental**. Vol. I. 2012a. 342p.
- CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente). **Unidades de Conservação Estaduais de Pernambuco**. 2012b. 5p.
- DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. **Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis**. Journal of Environmental Management. 91(12): 2471-2477, 2010.
- DEYCARD, V.N.; SCHAFER, J.; BLANC, G.; COYNEL, A.; PETIT, J.C.J.; LANCELEUR, L.; DUTRUCH, L.; BOSSY, C.; VENTURA, A. **Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater**. Mar. Chem. 167(1):123-134, 2014.
- DHSS (Delaware Health and Social Services). **Cromium (III) and (IV)**. Divison of Public Health, 2015. 2p.
- DIAS, J.M.A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Uma introdução a oceografia geológica**. Univ. do Algarve, PT. 2004. 84p.

DURHAM, R. W.; JOSHI, S.R. **Recent sedimentation rates, 210 Pb fluxes, and Particle settling velocities in Lake Huron, Laurentian great Lakes.** Chem. Geology, 31(1): 53-66, 1980.

DYER, K.R. **Estuarine hydrography and sedimentation: A handbook.** Edited by K. R. Dyer. University Press. Cambridge, 1979. 230p.

EPA (Environmental Protection Agency). **Volunteer Estuary Monitoring Manual.** Chapter 11: **pH and Alkalinity.** 2rd edition, 2006. 13p.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Draft aquatic life ambient water quality criteria for aluminum.** 2017. 278p.

FAN, H.; WEN, H.; XIAO, C.; ZHOU, T.; CLOQUET, C.; ZHU, X. **Zinc geochemical cycling in a phosphorus-rich ocean during the early Ediacaran.** Journal of Geophysical Research: Oceans. 123(8): 5248-5260, 2018.

FAUTH, G.; KOUTSOUKOS, E.A.M. **Paleoecological inferences from marine ostracode assemblage of the Maastrichtian and Danian in the Pernambuco-Paraíba.** 6^o Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil e 2^o Simpósio sobre el Cretácico de América Del Sur. São Pedro São Paulo, Boletim de resumos, 1(1): 261-265, 2002.

FERREIRA, R.V. **Mapeamento Geomorfológico e de processos erosivos da bacia hidrográfica do Rio Botafogo-PE, utilizando técnicas de geoprocessamento.** Tese (Doutorado em Geociências). Univ. Federal de Pernambuco (PPGEOC/UFPE). 2008. 113p.

FGV (Fundação Getúlio Vargas). **Notas sobre a Fábrica de Tecidos Paulista.** Documento Histórico: Arquivo AGM, CPDOC-FGV. 1939. 6p.

FIDEM (Agência Estadual de Planejamento e Pesquisa de Pernambuco). **Municípios da Região Metropolitana do Recife (RMR).** Ortofotocartas. Folha 80. 1974.

FIGUEIRA, R.C.L.; SILVA, A.M.M; FIGUEIREDO, I.I.L. **Instrumental analysis by gamma spectrometry of low level Caesium-137 in marine samples.** IPEN-CNEN/SP, v. 7, p.329-337, 1998.

FOLK R.L. & WARD W.C. **Brazos river bar: a study of significant of grain size parameters.** Journal of Sedimentary Petrology, 27(1):3-26. 1957.

FOREGS (Forum of European Geological Surveys). **Geochemical atlas of Europe - Part 2. Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications.** 2006. 526p.

FORSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO, W.; KERSTEN, M. **Sediment Criteria Development: Contributions from Environmental Geochemistry to Water Quality Management.** Springer, p. 311-338. 1990.

FRANÇA, P.P.; VALENÇA, L.M.M.; SOUZA NETO, J.A. **Caracterização de minerais pesados e avaliação da radioatividade natural em sedimentos praias de Acaú, Carne de Vaca e Ponta de Pedras, litoral norte do Estado de Pernambuco.** Estudos Geológicos – UFPE. 23(1): 37-51, 2013.

GARLIPP, A.B. **Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto.**

Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica), Univ. Fed. do Rio Grande do Norte (UFRN). 2006. 205p.

GARNIT, H.; BOUHLEL, S.; BARCA, D.; JOHNSON, C.A.; CHTARA, C. **Phosphorite-hosted zinc and lead mineralization in the Sekarna deposit (Central Tunisia)**. Springer, Mineralium Deposita, 47:545–562, 2012.

GODOY, J. M.; MOREIRA W.C.; SIMÕES, F.F., MOZET, A.A. **An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments**. Radiation Protection Dosimetry. 75: (1-4):111-115, 1998.

GOGTAY, N.J; THATTE, U.M. **Principles of correlation analysis**. Journal of The Association of Physicians of India, v. 65, 78-81, 2017.

GOLDBERG, E.D. **Geochronology with ^{210}Pb** . In: Radioactivity Dating. IAEA, Vienna, p. 121-131, 1963.

HACH (Company Hach). **Conductivity theory and practice**. Radiometer analytical SAS. 50p. France, 2003. Disponível em: <https://support.hach.com/ci/okcsFattach/get/1002532_4> Acesso em: 04 abr. 2018.

HAMZEH, M., OUDDANE, B., DAYE, M., HALWANI, J. **Trace metal mobilization from surficial sediments of the Seine River Estuary**. Water Air Soil Pollut. 225(3): 1878-1893, 2014.

HHS (Health and Human Services). **Toxicological profile for zinc**. Agency for toxic substances and disease registry U.S. 1994. 228p.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V.L.M.; OLIVEIRA JR., G.J. **Principal Component Analysis: theory, interpretations and applications**. Engineering and Science, 1(5): 83-90, 2015.

HONORATO, E. V. **Sedimentos da Lagoa Olho D'Água: geocronologia e acumulação de metais-traços**. Tese. Pós-Grad. em Tecnologias Energéticas e Nucleares/UFPE, Recife. Rev. Inédita, 120p. 2002.

HONÓRIO, J. **Pé-de-verso**. Recife, 2009. Disponível em: <<https://pedeverso.blogspot.com/2009/>> Acesso em: 20 abr. 2019.

HOROWITZ, A.; DANTAS, H.S. **Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. IV. Zinco na zona litoral - mata**. Pesq. Agropec. Bras. Ser. Agron. 11: 27-35, 1976.

HOROWITZ, A.J. **A primer on sediment-trace elemento chemistry**. (2nd ed.). Lewis Publishers. 1991. 142p.

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

HUSSAIN, J.; HUSSAIN, I.; ARIF, M. **Characterization of textile wastewater**. Jr. of Industrial Pollution Control, 20(1)137-144, 2004.

HUTZLER, C.R. **Operários e Padrões Unidos até quando? Uma História Antiga**. Revista Política & Trabalho - UFPB. Ed. 5. p. 61- 76. 1986

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Anuário estatístico do Brasil (1908 a 2018)**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=720>> Acesso em: 02 fev. 2018.

JARVIS, I.; BURNETT, W.C.; NATHAN, Y.; ALMBAYDIN, F.S.M.; ATTIA, A.K.M.; CASTRO, L.N. **Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns**. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 87(3): 643-700, 1994.

JOHN, D.A.; LEVENTHAL, J.S. **Bioavailability of metals**. U.S. Geological Survey (USGS) Science for a Changing World. 9p, 1995.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied multivariate statistical analysis**. 6th ed. Pearson Prentice Hall. 773p. 2007.

KAISER, H. F. **The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis**. *Psychometrika*, 23(3): 187-200, 1958.

KHAN, K. F. **Geochemistry and genesis of mussoorie phosphorites District Dehradun, U.P. Thesis**. Department Of Geology Faculty of Science Aligarh Muslim University Aligarh (India). 1991. 360p.

KOIDE, M.; BRULAND, K.W.B.; GOLDBERG, D. **$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and ^{210}Pb geochronologies in marine and lakes sediments**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37(5): 1171-1187, 1973.

KÖPPEN, G.W.; GEIGER, R.M. **Das geographische system der klimate**. In *Handbuch der Klimatologie*. Borntraeger Science Publishers. 1936 44p.

KOSTER, H. **Travels in Brazil**. London, 1816. 532p. (In: Viagens ao Nordeste do Brasil. Recife: Secretaria de Educação e Cultura. Tradução de Luís da Câmara Cascudo. 2^a Ed. 1978).

KRALIK, M. **A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments**. *Applied Geochemistry*, 14(6): 807-816. 1999.

KRAUSKOPF, K.B.; BIRD, D.K. **Introduction to geochemistry**. McGraw-Hill Book, 3rd Edition. 1995. 647p.

LACERDA, L. D. **Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems**. *Internacional Society for Mangrove Ecosystems*. Okinawa, 1998. 65p.

LEE, C.C. **Environmental Engineering Dictionary**. 4th Edition. Government Institutes. An imprint of The Scarecrow Press, Inc. Toronto, 2005. 970p.

LEPLAND A.A.; ANDERSEN, T.J.; LEPLAND, A.; ARP, H.P.H.; ALVE, E.; BREEDVELD, G.D.; RINDBY, A. **Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor, Norway**. *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, 60(9): 1512-1522. 2010.

LOCATELLI, C.; TORSI, G.; ASTARA, A. **Heavy metal determination at trace and ultra trace level in sediments of a Lagoon Ecosystem (Ravenna, Italy)**. *Annali di Chimica*. v. 88, p.879-886. 1998.

LOPES, J.S.L. **A tecelagem dos conflitos de classe na cidade das chaminés**. Marco Zero, Brasília: UNB/MCT/CNPq. 1988. 171p.

MAIA, A. **Balanco mineral brasileiro: Titânio**. Agência Nacional de Mineração (ANM). 2001. 23p.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 10th Edition. CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. 752p.

MASLENNIKOVA, S.; LARINA, N.; LARIN, S. **The effect of sediment grain size on heavy metal content**. Lakes, reservoirs and ponds. Romanian Limnogeographical Association. v. 6(1): 43-54, 2012.

MANLY, B. F. J. **Multivariate statistical methods: a primer**. Chapman and Hall, 1986. 159p.

MANSOUR, A.M.; ASKALANY, M.S.; MADKOUR, H.A.; ASSRAN, B.B. **Assessment and comparison of heavy-metal concentrations in marine sediments in view of tourism activities in Hurghada area, northern Red Sea, Egypt**. The Egyptian Journal of Aquatic Research. Elsevier. 39(2): 91-103, 2013.

MATSUMOTO, E. **²¹⁰Pb Geochronology of sediments from Lake Shinji**. Geochemical Journal, 9(3): 167-172, 1975.

MEADE, R.H. **Transport and deposition of sediments in estuaries**. In book: Environmental framework of coastal plain estuaries. Bruce W. Nelson (ed). Geological Society of América. v.133:91-120. 1972.

MEDEIROS, M.A. **Zinco**. Elementos químicos. Química Nova Escola. 34(3): 159-160, 2012.

MENOR, E. A. **La sédimentation phosphatée. Petrographie, mineralogie et géochimie des gisements de Taiba (Senegal) et d'Olinda (Brésil)**. Thèse Doct. Univ. Louis Pasteur. Strasborg, 1975. 153p.

MENOR, E.A.; DANTAS, J.R.A.; SOBRINHO, A.C.P. **Sedimentação fosfática em Pernambuco e Paraíba: Revisão de Novos Estudos**. Atas do VIII Simpósio de Geologia do Nordeste. Campina Grande (PB). 1977. 32p.

MOHAMED, A.O.; SOUISSI, F.; SILVA, E.F.; COYNEL, A. **Accumulation trends of metal contamination in sediments of the former Pb-Zn mining district of Touiref (NW Tunisia)**. Journal of African Earth Sciences. Elsevier. 111:231-243. 2015.

MONTEIRO, M. **Álbun de Pernambuco**. Gravura de P. Marinho, Impresso nas oficinas typographicas do annuario commercial. Lisboa, 1913.

MUDROCH, A., AZCUE, J. M. **Manual of aquatic sampling**. Lewis publishers. 1995. 129p.

MORRISON, G.M.P.; BATLEY, G.E.; FLORENCE, T.M. **Metal speciation and toxicity**. Chemistry in Britain, 791-796. 1989.

NASCIMENTO, E.M.V. **Olinda: uma leitura histórica e psicanalítica da memória sobre a cidade**. Tese (Doutorado em História Social). Univ. Fed. da Bahia (UFBA). 2008. 388p.

NORONHA, T.J.M.; SILVA, H.K.P.; DUARTE, M.M.M.B. **Avaliação dos impactos antrópicos e a qualidade da água do estuário do rio Timbó, Pernambuco, Brasil**. CIENTEC/IFPE. Ano II, nº 1, 10-22. Recife, 2010.

OSPAR COMMISSION (Protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources). **Cadmium**. Hazardous Substances Series. 2004. 58p.

PAGE, A.L.; BIGHAM, F.T.; CHANG, A.C. **Cadmium**. Chapter 3. In Effect of heavy metal pollution on plants: Effects of trace metals on plant function. Edited by N.W. Lepp. Department of Biology, Liverpool Polytechnic, Liverpool, U.K. 1st ed., v. 1 1981. 359p.

PALLER, M.H.; KNOX, A.S. **Bioavailability of metals in contaminated sediments**. 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, ICHMET 2012, Rome, Italy. v.1. 2013.

PANTAROTO, H.L.; VIEIRA, M.; FIGUEIREDO, P.J.M. **A eliminação do chumbo da gasolina**. Anais da 5^a Mostra da UNIMEP. 2007. 6p.

PAULISTA (Cidade). **Implantação de ações estruturais no setor via parquet da zona especial de conservação urbana e ambiental do rio Paratibe (ZECUA) no município do Paulista**. Relatório de Impacto Ambiental (RIMA). 2013. 84p.

PEIJNENBURG W, POSTHUMA L, EIJSACKERS H, ALLEN H. **A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes**. Ecotoxicol Environ. Safety. 37(2):163-172. 1997.

PEJRUP, M. **The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach**. In: Tide-influenced sedimentary environments and facies. Sedimentology and Petroleum Geology. Edited by Boer, Gelder and Nio p. 289-300. 1988.

PERH, **Plano Estadual de Recursos Hídricos de Pernambuco**. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente / Diretoria de Recursos Hídricos (SECTEMA / DRH). vol. 01-04. 1998. 263p.

PERNAMBUCO. **Anuário Estatístico**. Estado de Pernambuco (República dos Estados Unidos do Brasil). Diretoria Geral de Estatística (Ministério da Agricultura). Anos: III (1929) e IX (1935-1936). Recife, 1930-1938. Disponível em: <<https://archive.org/search.php?query=anu%20estat%20de%20pernambuco>> Acesso em: 20 set. 2017.

PETTIJOHN, F.J. **Sedimentary rocks**. New York: Harper & Row, 3rd ed. 628p. 1975.

POLETO, F.F.C. **Concentrations and History of Heavy Metals in Sediment Cores: Geochemistry and Geochronology Using ²¹⁰Pb**. World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Geological and Environmental Engineering. 10(6): 701-704. 2016.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. **Para entender a Terra**. Bookman, 4^a ed. 2006. 656p.

RAVICHANDRON, M.; BASKARAN, M.; SANTSCHI, P.; BIANCHI, T. **Geochemistry of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas, USA**. Chemical Geology, 125(3-4): 291-301. 1995.

REIMANN, C.; CLARITAT, P. **Chemical elements in the environment**. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer. 1st ed. 1998. 404p.

REZENDE, N.G.A.M. **O fosfato de Olinda e os conflitos da mineração**. Série Recursos Minerais. v. 3. Recife: CPRM. 1994. 19p.

ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. **Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(3): 285-301, 1975.

SAAD, S. **Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste.** Rio de Janeiro. CNEN/DEM: Boletim 7, 1974. 34p.

SAITO, R.T.; FIGUEIRA, C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L. **^{210}Pb and ^{137}Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brasil).** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer*. 249(1): 257–261, 2001.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle.** Springer-Verlag, Berlin, 1984. 349p.

SCHARAMEL, O.; MICHALKE, B.; KETTRUP, A. **Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures.** Elsevier. *Science of The Total Environment*. 263 (1-3): 11-22. 2000.

SELIM, H.M. **Phosphate in soils: Interaction with Micronutrients, Radionuclides and Heavy Metals.** CRC Press, 1st ed. 2015. 381p.

SHARIFUZZAMAN, S.M.; ASHEKUZZAMAN, S.M.H.R.; ISLAM, M.M.; CHOWDHURY, S.R.; HOSSAIN, M.S. **Heavy metals accumulation in coastal sediments.** In book: *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils*. Editors Hiroshi Hasegawa, Ismail Md. M. Rahman, Mohammad A. Rahman. Springer. Chapter 2. p.21-42. 2016.

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

SILLANPÄÄ, M.E.T. **Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods.** Elsevier. 1st ed. 2015. 382p.

SILVA, J.B.; GALVÍNCIO, J.D.; CORRÊA, A.C.B.; SILVA, D.G.; MACHADO, C.C.C. **Classificação Geomorfológica dos Estuários do Estado de Pernambuco (Brasil) com Base em Imagens do LANDSAT 5/TM.** *Rev. Brasileira de Geografia Física da UFPE*. 4(1): 118-133. 2011.

SILVA, E.R.M.; MALLMANN, D.L.B.; PEREIRA, P.S. **Análise da estabilidade da praia do Janga (Paulista, PE, Brasil) utiliza ferramenta computacional.** *Revista de Gestão Costeira Integrada / Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 15 (1): 109-120. 2015.

SILVA, R.A.C. **Cartões-postais do Paulista-PE: Uma proposta de preservação do patrimônio.** IV ENECULT, Bahia. 2008. 11p.

SIMPSON, W.R. **A critical review of cadmium in the marine environment.** Institute of Oceanographic Sciences, U.K. Pergamon Press Ltd. 10(1): 1-70. 1981.

SMOL, J.P. **Pollution of lakes and Rivers: a paleoenvironmental perspective.** 2nd ed. Blackwell Publishing. 2008. 383p.

SOUZA, E.M. **Estratigrafia da Seqüência Clástica Inferior (Andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações paleogeográficas.** Tese (Doutorado em Geociências). Univ. Fed. de Pernambuco (UFPE). 2006. 358p.

SOUZA, P.A. **Chaminés simbólicas e conjuntos indissociáveis: a condição de integridade nos tombamentos de núcleos fabris**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Urbano). Univ. Fed. de Pernambuco (UFPE). 2013a. 186p.

SOUZA, N.G.A. **Estudo Geoquímico e Geocronológico dos Sedimentos de Fundo do Sistema Estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Univ. Fed. de Pernambuco (UFPE). 2013b. 110p.

SOUZA, R.S. **A Fosforita Olinda S/A (FASA) e sua vinculação com o período desenvolvimentista no Brasil (1953–1983)**. Revista OKARA: Geografia em debate. 7(1): 17-43, 2013c.

SOUZA, V.L.B.; LIMA, V.; HAZIN, C.A.; FONSECA, C.K.L.; SANTOS, S.O. **Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão**. Brazilian Journal of Radiation Sciences. 2015. 13p.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. Ed. Edgar Bucher. São Paulo. 1973. 317p.

SUNDA, W.G; PA TESTER, P.A.; HUNTSMAN, S.A. **Effects of cupric and zinc ion activities on the survival and reproduction of marine copepods**. Mar. Biol. 94(2): 203-210. 1987.

SUTHERLAND, R.A. **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**. Environmental Geology. 39 (6): 611-627. 2000.

SUTHERLAND, R.A. **Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment**. Applied Geochemistry. Elsevier. 17(12): 353-365. 2002.

SWAMP (State Water Ambient Monitoring Program). **Electrical conductivity/salinity fact sheet**. The clean water team guidance compendium for watershed monitoring and assessment state water resources control board. California, 5p. 2004. Disponível em: <https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/cwt_guidance.html> Acesso em: 04 abr. 2018.

TAVARES, R. **Empresas Cinquentenárias de Pernambuco**. Rev. Algomais. Ed. Especial. 2010. 88p.

TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. **Heavy metals toxicity and the environment**. 101: 133–164. 2012.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo. Oficina de Textos, 2ª Reimpressão, 2003. 568p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Total maximum daily loads for toxic pollutants San Diego Creek and Newport Bay, California**. 2002. 89p.

VALENÇA, L.M.M. **Geologia e recursos minerais da folha Itamaracá (SB.25-Y-C-VI), Estados de Pernambuco e Paraíba**. Programa Geologia do Brasil. Levantamentos geológicos básicos. Serviços Geológicos do Brasil (CPRM). Univ. Federal de Pernambuco (UFPE). Recife, 2017. 50p.

WARDOYO, A.Y.P. **Biomass burning: Particle emissions, characteristic and airborne measurements**. Doctoral Thesis. Queensland University of Technology. 2007. 218p.

WESTRICH, B.; LI, C.C.; HAMMER, D.; FÖRSTNER, U. **Requirement on sediment data quality – Hydrodynamics and pollutant mobility in rivers.** (In book: Dynamics and pollutant mobility in rivers - An Interdisciplinary Approach. Editors: U. Förstner; W. Salomons. 464p.) Springer. Chapter 2.2, p.49-65. 2007.

WESTRICH, B.; FORSTNER, U. **Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers - An Interdisciplinary Approach.** Springer. Germany. 2007. 464p.

WHO, World Health Organization. **Environmental health criteria 221: Zinc (Human Studies).** Internationa Programme on Chemical Safety (IPCS). 2004. 360p.

WHO, World Health Organization. **pH in drinking-water.** 2007. 8p.

YE, H.; ZANG, S.; XIAO, H.; ZHANG, L. **Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China.** Springer. International Journal Environment. Science Technology. 12 (1):115-124, 2015.

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES DOS DADOS GEOQUÍMICOS

Concentrações dos elementos químicos (potencialmente biodisponível e total), Matéria Orgânica (MO), Carbonato Total (CT), Fração Argila (FA) em sedimentos de fundo, e da Temperatura (T), Potencial Hidrogeniônico (pH) e Condutividade Elétrica (CE) em águas superficiais do Rio Paratibe

Estação	Fração Potencialmente Biodisponível										Fração Total						MO (%)	CT (%)	FA (%)	pH	T (%)	CE (µs/cm)
	Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni						
PA1	8.257	2.493	17,5	0,1	4,4	7,4	11,3	8,7	0,6	4,1	131.306	23.100	138	18	73	23,6	33,5	8,4	46,1	7,0	29,2	45
PA2	8.577	4.014	20,1	0,0	6,1	7,2	5,0	10,6	0,2	4,7	138.656	28.300	172	31	47	13,4	19,5	6,6	30,3	6,5	29,0	46
PA3	5.386	9.653	32,5	0,0	5,8	6,3	21,4	10,7	0,2	1,2	169.314	39.500	195	19	87	13,1	26,8	9,7	74,1	6,5	29,0	45
PA4	5.479	1.206	25,6	0,0	3,7	2,9	25,2	10,3	0,6	1,0	197.252	27.800	208	31	106	23,9	4,7	9,8	1,0	6,9	29,5	57
PA5	6.499	2.707	17,9	0,9	2,4	3,2	5,9	11,5	0,4	0,8	126.678	29.100	158	32	19	10,9	2,0	1,1	5,1	6,6	29,5	56
PA6	5.173	4.528	20,7	0,6	5,3	7,5	8,1	10,9	0,3	0,8	122.644	24.100	163	22	36	9,7	1,9	3,9	1,1	6,8	28,8	57
PA7	4.943	3.328	26,2	1,0	5,9	11,9	16,3	10,5	0,6	0,9	120.994	25.600	167	24	44	8,7	4,7	5,1	15,3	8,3	28,7	58
PA8	2.215	2.169	24,8	1,0	2,6	3,3	7,3	10,9	0,3	0,8	155.360	30.900	142	26	35	13,0	2,1	4,8	11,4	6,7	28,7	59
PA9	9.394	1.394	34,7	0,5	21,9	16,4	136,8	15,1	2,0	1,2	178.642	27.700	189	32	260	23,5	4,8	8,6	21,2	6,2	31,6	260
PA10	13.418	3.251	52,2	0,5	36,0	3,2	225,9	18,1	3,7	1,3	165.504	36.300	207	49	388	33,1	8,4	8,3	21,0	6,4	29,9	702
PA11	8.348	1.177	38,3	0,5	4,3	8,3	44,9	9,9	1,8	1,1	129.792	22.700	144	30	83	13,2	4,5	5,5	14,3	6,7	28,7	486
PA12	5.550	1.665	83,8	0,6	5,9	9,7	42,5	17,4	0,9	1,6	86.614	26.400	215	28	96	15,1	7,9	11,4	17,5	6,8	30,0	35.500
PA13	6.641	1.416	81,9	0,5	13,7	17,7	58,8	19,3	1,6	2,2	91.904	27.300	229	23	120	21,2	12,8	13,7	36,1	7,1	30,5	43.700
PA14	10.877	1.823	60,0	0,6	24,9	20,5	152,3	19,7	2,3	1,9	113.648	30.000	205	32	264	22,3	14,6	9,6	25,6	7,1	30,8	42.500
PA15	10.200	1.714	53,5	0,5	17,4	22,9	184,9	19,6	2,4	1,5	112.540	35.300	217	48	302	16,9	21,3	9,3	57,6	7,1	31,0	39.200
PA16	5.663	1.258	73,0	0,5	8,7	25,1	88,1	17,8	1,3	2,3	90.697	24.600	191	30	138	15,8	9,4	9,3	11,1	6,9	31,1	44.700
Min.	2.215	1.177	17,53	0,01	2,39	2,96	5,00	8,66	0,21	0,77	86.614	22.700	138	18	19	8,70	1,93	1,08	1,03	6,21	28,7	45,30
Máx.	13.418	9.653	83,81	1,05	36,02	25,10	225,90	19,70	3,67	4,66	197.252	39.500	229	49	388	33,10	33,47	13,68	74,07	8,32	31,60	44.700
Média	7.289	2.737	41,44	0,51	10,56	10,86	64,69	13,81	1,22	1,73	133.222	28.669	184	30	131	17,34	11,18	7,82	24,30	6,86	29,75	12.967
Desv. Padrão	2.786	2.117	23,02	0,34	9,70	7,40	71,60	4,13	1,00	1,14	32.502	4.822	29	9	111	6,63	9,56	3,14	20,45	0,47	0,98	19.700

*Elementos químicos em mg.kg⁻¹.

Testemunho PA13: Idade e concentrações dos elementos químicos (potencialmente biodisponível e total), Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT), Fração Argila (FA) em amostras de sedimentos do Rio Paratibe (Zona Estuarina)

Idade (Ano)	Prof. (cm)	Fração Potencialmente Biodisponível										Fração Total						MO (%)	CT (%)	FA (%)
		Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni			
2016	0-3	7.778	1.322	85,8	0,8	15,2	18,1	59,6	20,5	2,6	2,4	86.254	24.700	119	20	100	16,7	21,6	14,7	13,2
2006	3-6	8.716	1.326	83,5	1,4	14,1	21,2	62,1	22,0	2,5	2,6	76.520	25.600	205	26	111	18,0	43,0	8,9	61,6
1995	6-9	7.178	1.083	51,2	1,3	10,2	19,9	52,1	20,2	1,9	2,5	77.791	24.500	173	32	87	16,9	15,6	13,1	17,3
1985	9-12	9.386	1.084	54,5	1,3	9,6	20,6	81,4	23,3	2,7	2,3	95.377	29.400	241	29	133	19,9	20,9	14,4	34,6
1974	12-15	8.957	1.102	52,7	1,4	10,3	22,8	84,0	25,7	2,6	2,8	98.656	29.900	203	27	134	23,5	16,0	10,9	44,3
1964	15-18	6.953	1.221	51,9	1,2	10,9	23,9	75,4	23,1	2,4	2,8	86.191	27.000	189	26	125	21,1	36,6	13,7	40,1
1954	18-21	8.169	1.193	50,2	1,0	10,2	21,2	94,9	25,7	2,9	2,3	93.743	31.800	204	34	165	18,7	46,1	12,9	38,2
1943	21-24	10.273	1.061	48,3	0,7	9,6	22,5	91,0	24,0	2,2	2,6	94.037	29.500	196	27	142	11,6	21,0	48,1	36,8
1933	24-27	9.310	1.160	45,4	0,8	11,5	26,7	74,4	24,3	3,0	2,6	85.363	27.800	198	35	118	14,2	15,9	11,6	2,3
1922	27-30	9.184	1.259	50,1	0,7	11,9	27,8	74,8	24,3	2,4	2,8	82.110	27.700	211	31	119	13,2	19,0	20,6	36,3
Min.		6.953	1.061	45,43	0,68	9,64	18,14	52,11	20,21	1,94	2,32	76.520	24.500	119	20	87	11,6	15,64	8,99	2,35
Máx.		10.273	1.326	85,83	1,42	15,22	27,76	94,92	25,67	3,02	2,81	98.656	31.800	241	35	165	23,5	46,07	48,15	61,65
Média		8.590	1.181	57,39	1,05	11,36	22,48	74,98	23,32	2,52	2,58	87.604	27.790	194	29	123	17,4	25,57	16,91	32,49
Desv. Padrão		1.054	99	14,59	0,29	1,91	2,98	13,75	1,91	0,31	0,18	7.600	2.400	31	4,5	22	3,7	11,69	11,40	17,09

* Elementos químicos em mg.kg^{-1} e Taxa de Sedimentação de 0,29.

Testemunho PA14: Idade e as concentrações dos elementos químicos (potencialmente biodisponível e total), Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT), Fração Argila (FA) em amostras de sedimentos do Canal da Tinta, Afluente Estuarino do Rio Paratibe

Idade (Ano)	Prof. (cm)	Fração Potencialmente Biodisponível										Fração Total						MO (%)	CT (%)	FA (%)
		Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni			
2016	0-3	13.529	4.413	41,9	0,7	28,9	19,9	172,9	27,3	3,5	2,1	105.574	29.700	202	29	227	23,5	41,9	9,6	41,9
2006	3-6	14.810	7.780	41,8	0,7	26,1	22,4	197,5	27,9	3,5	2,4	114.450	34.200	220	31	291	35,7	42,1	10,9	43,4
1996	6-9	14.531	7.237	42,7	0,9	21,0	26,2	203,7	30,7	3,7	2,5	116.774	34.300	216	36	297	25,3	41,3	11,7	46,3
1986	9-12	11.209	6.714	42,5	0,6	16,9	22,5	162,4	25,8	2,9	2,3	107.561	30.800	185	29	231	23,5	38,8	11,5	41,8
1976	12-15	12.844	6.684	40,9	0,6	18,2	21,8	154,7	25,4	3,6	2,2	111.138	30.400	218	34	258	25,3	16,3	11,8	37,6
1966	15-18	10.129	6.379	48,6	0,7	12,4	28,3	132,9	24,7	3,3	2,5	102.024	28.400	197	39	194	15,4	36,3	14,9	34,3
1955	18-21	12.291	6.031	43,2	0,8	11,1	24,2	156,6	25,5	3,1	2,5	112.573	30.700	195	28	223	22,4	16,5	13,1	36,2
1945	21-24	10.835	7.182	48,7	0,9	9,3	25,9	124,9	24,4	3,1	2,7	99.060	29.300	206	36	185	20,2	13,2	12,7	37,7
1935	24-27	13.679	6.726	47,1	1,1	10,9	33,4	154,0	25,6	3,5	2,6	118.235	34.500	205	43	235	25,9	17,0	11,5	31,5
1925	27-30	10.388	5.922	41,4	0,9	9,8	26,3	125,5	25,5	3,4	2,4	107.153	31.012	182	47	210	22,4	12,9	12,1	20,5
1915	30-33	9.854	6.606	45,0	0,1	11,1	29,5	147,9	24,9	2,4	2,5	108.037	27.500	196	32	165	21,3	17,3	10,5	23,3
1905	33-36	7.650	4.852	40,6	0,3	9,0	29,2	99,4	22,0	3,2	2,8	99.924	24.400	177	37	142	17,3	59,7	8,5	29,7
Min.		7.650	4.413	40,58	0,06	9,04	19,87	99,37	22,00	2,45	2,08	99.060	24.400	177	28	142	15,4	12,88	8,55	20,50
Máx.		14.810	7.780	48,66	1,07	28,99	33,41	203,74	30,74	3,73	2,83	118.235	34.500	220	47	297	35,7	59,66	14,91	46,34
Média		11.812	6.377	43,71	0,69	15,41	25,80	152,70	25,82	3,29	2,46	108.542	30.434	200	35	222	23,2	29,45	11,57	35,35
Desv. Padrão		2.163	965	2,92	0,29	6,84	3,90	30,02	2,13	0,37	0,21	6.312	2.972	14	6	47	5,1	15,62	1,65	7,96

*Elementos químicos em mg.kg⁻¹ e Taxa de Sedimentação: 0,30.

Testemunho PA15: Idade e as concentrações dos elementos químicos (potencialmente biodisponível e total), Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT), Fração Argila (FA) em amostras de sedimentos do Rio Frágoso (Rio Doce), afluente estuarino do Rio Paratibe

Idade (Ano)	Prof. (cm)	Fração Potencialmente Biodisponível										Fração Total						MO (%)	CT (%)	FA (%)
		Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni			
2016	0-3	10.301	2.870	51,9	0,5	14,6	20,3	166,6	14,2	1,0	1,7	140.014	27.300	148	38	292	7,5	21,4	10,7	71,1
2007	3-6	11.494	4.543	31,1	0,6	13,4	32,6	177,8	23,0	3,9	2,3	146.560	41.000	205	56	301	23,3	18,8	8,9	58,0
1998	6-9	9.333	5.561	31,9	0,7	27,7	38,6	178,3	22,5	3,5	2,4	125.649	38.700	209	41	289	23,0	19,5	7,6	49,5
1990	9-12	9.952	4.559	31,5	0,8	13,4	33,6	170,8	24,2	2,8	2,4	142.981	42.700	216	42	271	32,2	42,4	8,9	66,6
1981	12-15	8.660	4.497	28,7	1,0	11,6	33,6	170,1	22,1	3,3	2,6	135.662	42.200	206	47	257	19,2	24,4	8,9	57,1
1972	15-18	8.460	7.344	34,5	0,9	31,1	38,5	181,6	22,8	3,7	2,4	138.412	43.800	200	50	270	32,6	22,1	9,2	58,6
1963	18-21	8.688	7.406	32,9	0,7	12,1	38,9	201,1	25,4	4,7	2,5	133.572	44.500	188	49	245	17,7	25,2	10,3	66,2
1955	21-24	6.056	4.640	29,5	0,6	11,4	40,8	204,4	23,5	4,2	2,5	133.653	47.800	234	57	444	26,8	23,6	8,7	42,8
1946	24-27	7.930	4.674	31,4	0,8	13,8	38,2	282,8	21,9	6,8	2,5	132.140	44.300	221	56	310	25,2	22,6	9,6	64,9
1937	27-30	15.746	5.719	34,9	0,7	15,0	40,7	280,5	22,3	5,1	2,5	138.887	46.700	220	49	332	28,2	21,3	8,9	57,9
1928	30-33	12.529	10.414	45,2	0,4	23,2	41,6	179,2	24,0	3,8	2,7	132.450	45.500	190	51	243	26,9	27,0	9,6	61,8
1920	33-36	11.501	10.180	37,2	0,4	25,8	43,6	127,6	24,3	4,5	2,6	132.017	46.100	215	52	247	24,6	20,5	10,4	59,9
1911	36-39	10.849	12.097	40,8	0,1	32,9	33,9	115,1	20,6	9,2	2,4	143.475	44.300	191	45	262	21,8	14,8	7,9	42,1
1902	39-42	12.806	4.535	31,7	0,0	10,6	37,9	118,8	27,1	9,1	2,6	142.398	44.300	193	48	219	28,2	48,3	8,1	48,4
Min.		6.056	2.870	28,71	0,05	10,56	20,30	115,15	14,22	1,01	1,75	125.649	27.300	148	38	219	7,5	14,80	7,61	42,12
Máx.		15.746	12.097	51,98	1,00	32,98	43,58	282,78	27,09	9,25	2,67	146.560	47.800	234	57	444	32,6	48,33	10,68	71,09
Média		10.308	6.360	35,26	0,59	18,34	36,63	182,49	22,72	4,69	2,45	136.991	42.800	203	49	284	24,1	25,15	9,14	57,50
Desv. Padrão		2.441	2751	6,59	0,28	7,99	5,76	50,15	2,93	2,29	0,23	5.789	5.036	21	6	55	6,4	9,14	0,92	8,88

*Elementos químicos em mg.kg⁻¹ e Taxa de Sedimentação: 0,34.

Testemunho PA7: Concentrações dos elementos químicos (potencialmente biodisponível e total), Matéria Orgânica (MO), Carbonatos Totais (CT), Fração Argila (FA) em amostras de sedimentos do Rio Paratibe (montante)

Idade (Ano)	Prof. (cm)	Fração Potencialmente Biodisponível										Fração Total						MO (%)	CT (%)	FA (%)
		Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni			
Nd	0-3	9.765	10.449	8,4	0,1	19,2	29,6	38,6	14,9	6,7	1,0	166.563	42.300	187	37	89	10,0	5,3	3,2	7,2
Nd	3-6	5.537	3.725	4,6	0,1	9,6	30,9	19,5	12,8	6,5	1,8	136.336	26.900	166	45	54	8,1	6,1	4,8	20,5
Nd	6-9	5.366	2.345	4,9	0,1	10,3	31,3	19,5	12,5	6,8	1,9	132.843	22.300	136	45	63	13,5	3,7	2,6	11,8
Nd	9-12	1.615	418	1,8	0,0	10,2	25,3	6,3	11,4	6,7	1,5	85.744	9.100	125	33	17	7,9	2,2	2,2	1,9
Nd	12-15	2.090	361	2,7	0,0	10,5	24,5	8,4	12,3	7,6	1,7	101.721	11.100	108	33	20	9,0	3,3	1,3	1,8
Nd	15-18	8.532	1.193	5,1	0,0	16,7	43,9	36,6	18,9	4,5	1,9	40.814	6.600	116	51	49	6,2	2,6	0,7	0,5
Nd	18-21	3.227	542	4,8	0,0	12,7	30,1	13,9	14,2	7,2	1,9	140.730	14.700	150	47	46	9,5	1,5	0,9	0,8
Nd	21-24	1.421	313	4,3	0,0	9,9	28,3	4,9	11,2	7,1	2,0	79.793	8.600	112	38	21	9,7	21,9	11,9	90,2
Nd	24-27	9.751	4.307	7,1	0,0	14,9	14,1	37,3	18,0	7,6	1,8	67.435	7.700	95	23	49	9,3	0,9	0,8	0,4
Min.		1.421	313	1,80	0,01	9,58	14,10	4,88	11,19	4,55	1,01	40.814	6.600	95	23	17	6,2	0,86	0,69	0,36
Máx.		9.765	10.449	8,45	0,07	19,24	43,98	38,56	18,93	7,65	2,01	166.563	42.300	187	51	89	13,5	21,98	11,96	90,20
Média		5.256	2.628	4,88	0,03	12,68	28,68	20,55	14,02	6,76	1,74	105.775	16.589	133	39	45	9,2	5,29	3,16	15,01
Desv. Padrão		3.418	3.299	2,02	0,02	3,50	7,83	13,71	2,80	0,92	0,31	40.875	11.897	30	9	23	2,0	6,49	3,57	29,00

*Elementos químicos em mg.kg⁻¹.

Nd: Não determinado

APÊNCIDE B – CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO RIO PARATIBE, DOS RIOS CIRCUNVIZINHOS E DOS PADRÕES DAS AGÊNCIAS AMBIENTAIS

Concentrações (mínimas e máximas) de elementos químicos em sedimentos de fundo do Rio Paratibe. Valores padrões das agências ambientais do Brasil (CONAMA), Canadá (CCME) e Estados Unidos (USEPA), de referência (*background*) em Pernambuco e de rios circunvizinhos ao Paratibe

Elem. Quím.	Rio Paratibe (Este trabalho) ^A		Brasil (CONAMA 454/2012)		Canadá (CCME, 2003)	EUA (USEPA, 1998)	Background/PE (Mendes, 2015) ^B	Rio Timbó (Carvalho, 2014) ^C (Noronha, 2008) ^D	Rio Goiana (Souza, 2013) ^E
	Concentração (Mín. - Max.)		Ambiente						
	Total	Potencialmente Biodisponível	Doce	Salobro	TEL - PEL	ERL - ERM			
Al	86.614 - 197.252	2.200 - 13.400	-	-	-	-	10.000 - 43.000	-	74.700 - 105.000
Fe	12.700 - 49.500	1.177 - 9.653	-	-	-	-	20.000 - 92.000	9.810 - 64.280 ⁴	37.000 - 50.000
Mn	138 - 229	17,5 - 83,8	-	-	-	-	30,4 - 1.551	93 - 438 ⁴	365 - 655
As	-	0,0 - 1,0	5,9 - 17	19 - 70	7,24 - 41,6	8,2 - 70	1,60 - 28,40	-	3 - 7,5
Cu	-	2,4 - 36,0	35,7 - 197	34 - 270	18,7 - 108	34 - 270	4 - 34,4	4 - 6 ³	-
Pb	18 - 49	2,9 - 25,1	35 - 91,3	46,7 - 218	30,2 - 112	46,7 - 218	8,4 - 26,3	16 - 21 ³	34,1 - 34,7
Zn	19 - 388	5 - 225,8	123 - 315	150 - 410	124 - 271	150 - 410	9 - 73,8	27 - 214 ⁴	66 - 99
Cr	-	8,7 - 19,7	37,3 - 90	81 - 370	52,3 - 160	81 - 370	15,4 - 73,2	24 - 49 ⁴	10,2 - 14,4
Ni	8,7 - 33,1	0,2 - 3,7	18 - 35,9	20,9 - 51,6	15,9 - 42,8	20,9 - 51,6	2,4 - 25,9	7 - 11 ³	24,4 - 34,7
Cd	-	0,8 - 4,7	0,6 - 3,5	1,2 - 7,2	0,7 - 4,21	1,2 - 9,6	0,04 - 0,57	<0,5 ³	0,04 - 0,11

*Valores em mg.kg⁻¹.

(A) Ataque químico com ácido clorídrico (HCl); (B) Ataque com ácido nítrico (HNO₃); (C) Sem informações; (D) Ataque com os ácidos perclórico (HClO₄) e nítrico (HNO₃); (E) Ataque multiácido: fluorídrico (HF), nítrico (HNO₃), perclórico (HClO₄) e clorídrico (HCl)

APÊNDICE C – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICO NO RIO PARATIBE E OS VALORES DO CPRH E DO CONAMA

Parâmetros físico-químicos no Rio Paratibe comparados com os valores detectados em monitoramento pela Agência Estadual do Meio Ambiente (CPRH) e aos padrões de qualidade de águas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

Parâmetros	Rio Paratibe (Este Trabalho)				CPRH (Monitoramento de 2001 - 2016)		CONAMA Resolução: 357/2005.			
	Água Doce		Água Salobra		Água Doce		Água Doce (Classe 1, 2, 3 e 4)		Água Salobra/Salina (Classe 1, 2 e 3)	
	Mín	Máx.	Mín	Máx.	Mín	Máx.	Mín	Máx.	Mín	Máx.
T	28,7	31,6	30	31,1	24°	32°	-	-	-	-
pH	6,21	8,32	6,8	7,13	3,5	7,2	6	9	6,5	8,5
CE	45,4	702	35500	44700	37	373	-	-	-	-

*Monitoramento realizado pelo CPRH disponível em http://www.cprh.pe.gov.br/Controle_Ambiental/monitoramento/qualidade_da_agua/bacias_hidrograficas/relatorio_bacias_hidrograficas/41786%3B63044%3B4803010202%3B0%3B0_2016.asp.

APÊNDICE D – FATOR DE BIODISPONIBILIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Fator de biodisponibilidade dos elementos químicos (Al, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni) calculado com as concentrações analisadas em extração total e fração potencialmente biodisponível nos sedimentos de fundo do Rio Paratibe

Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
6,29	10,79	12,70	2,58	41,00	15,51
6,19	14,18	11,69	1,57	23,19	10,64
3,18	24,44	16,68	1,76	33,21	24,66
2,78	4,34	12,31	2,72	9,55	23,79
5,13	9,30	11,33	3,94	9,94	31,42
4,22	18,79	12,72	3,61	34,18	22,44
4,09	13,00	15,70	6,44	49,58	37,16
1,43	7,02	17,45	2,54	12,88	20,91
5,26	5,03	18,37	8,64	51,25	52,62
8,11	8,96	25,22	11,09	6,53	58,21
6,43	5,18	26,60	13,79	27,83	54,13
6,41	6,31	38,98	6,49	34,79	44,30
7,23	5,19	35,80	7,36	76,78	49,03
9,57	6,08	29,27	10,13	64,06	57,67
9,06	4,85	24,68	14,44	47,81	61,21
6,24	5,11	38,24	8,42	83,67	63,86

APÊNDICE E – MATRIZ DE CORRELAÇÃO APLICADA AOS DADOS GEOQUÍMICOS

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA13, com os elementos químicos analisados em fração total, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	MO	CT	FA
Al	1								
Fe	0,8	1							
Mn	0,3	0,6	1						
Pb	-0,0	0,4	0,5	1					
Zn	0,7	0,9	0,5	0,3	1				
Ni	0,3	0,1	0,1	-0,2	0,1	1			
MO	-0,1	0,2	0,1	-0,0	0,4	0,3	1		
CT	0,3	0,2	0,0	-0,1	0,3	-0,6	-0,2	1	
FA	0,1	0,3	0,5	-0,2	0,4	0,4	0,6	0,0	1

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA14, com os elementos químicos analisados em fração total, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MO	CT	FA
Al	1								
Fe	0,8	1							
Mn	0,5	0,6	1						
Ni	0,7	0,7	0,6	1					
Pb	-0,0	0,1	-0,2	-0,2	1				
Zn	0,7	0,9	0,7	0,7	-0,2	1			
MO	-0,2	-0,2	-0,1	-0,0	-0,2	0,0	1		
CT	0,0	0,2	0,2	-0,2	0,2	0,1	-0,5	1	
FA	0,3	0,4	0,6	0,4	-0,6	0,7	0,4	0,0	1

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA15, com os elementos químicos analisados em fração total, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MO	CT	FA
Al	1								
Fe	-0,1	1							
Mn	-0,2	0,7	1						
Ni	0,1	0,7	0,7	1					
Pb	-0,1	0,7	0,6	0,4	1				
Zn	-0,1	0,1	0,5	0,1	0,4	1			
MO	0,2	0,1	0,0	0,4	-0,1	-0,3	1		
CT	-0,1	-0,3	-0,4	-0,4	0,1	-0,1	-0,1	1	
FA	0,0	-0,4	-0,4	-0,3	-0,2	-0,3	0,1	0,8	1

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA13, com os elementos químicos analisados em fração potencialmente biodisponível, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	MO	CT	FA
Al	1												
Fe	-0,3	1											
Mn	-0,2	0,7	1										
As	-0,3	-0,1	0,2	1									
Cu	-0,2	0,9	0,9	-0,1	1								
Pb	0,4	-0,0	-0,6	-0,4	-0,2	1							
Zn	0,5	-0,4	-0,5	-0,2	-0,6	0,3	1						
Cr	0,5	-0,3	-0,6	-0,1	-0,5	0,6	0,9	1					
Ni	0,2	0,2	-0,0	-0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	1				
Cd	0,0	0,0	-0,3	0,0	-0,0	0,7	-0,0	0,2	-0,3	1			
MO	-0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	-0,2	0,2	0,1	0,2	-0,1	1		
CT	0,2	-0,5	-0,0	-0,0	-0,3	-0,4	0,3	-0,1	-0,2	-0,2	0,0	1	
FA	0,1	0,2	0,2	0,5	-0,0	-0,0	0,3	0,3	-0,2	0,3	0,6	-0,0	1

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA14, com os elementos químicos analisados em fração potencialmente biodisponível, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	MO	CT	FA
Al	1												
Fe	0,4	1											
Mn	-0,1	0,3	1										
As	0,5	0,3	0,3	1									
Cu	0,7	0,0	-0,4	0,0	1								
Pb	-0,4	0,1	0,5	0,0	-0,7	1							
Zn	0,9	0,4	-0,2	0,2	0,7	-0,4	1						
Cr	0,8	0,4	-0,2	0,4	0,7	-0,4	0,9	1					
Ni	0,6	0,0	-0,2	0,6	0,5	-0,2	0,4	0,5	1				
Cd	-0,5	0,1	0,4	-0,1	-0,7	0,7	-0,5	-0,5	-0,3	1			
MO	-0,1	-0,3	-0,4	-0,3	0,4	-0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	1		
CT	0,1	0,4	0,6	0,5	-0,3	0,1	-0,0	0,1	0,0	-0,0	-0,5	1	
FA	0,7	0,3	-0,1	0,3	0,7	-0,6	0,7	0,6	0,4	-0,3	0,4	0,0	1

Matriz de correlação de Pearson do testemunho PA15, com os elementos químicos analisados em fração potencialmente biodisponível, em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Destaques, em azul, para fortes correlações positivas ($0,8 \leq R < 1,0$)

	Al	Fe	Mn	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	MO	CT	FA
Al	1												
Fe	0,2	1											
Mn	0,3	0,3	1										
As	-0,4	-0,4	-0,4	1									
Cu	0,1	0,7	0,3	-0,2	1								
Pb	0,1	0,5	-0,5	0,0	0,2	1							
Zn	-0,0	-0,3	-0,2	0,6	-0,3	0,2	1						
Cr	0,1	0,2	-0,6	-0,1	-0,1	0,8	-0,1	1					
Ni	0,2	0,4	-0,2	-0,6	0,1	0,3	-0,1	0,4	1				
Cd	0,1	0,4	-0,6	-0,0	0,0	0,9	0,1	0,9	0,5	1			
MO	0,1	-0,3	-0,2	-0,2	-0,5	0,0	-0,2	0,5	0,2	0,2	1		
CT	-0,0	0,0	0,5	0,2	-0,2	-0,2	0,2	-0,3	-0,5	-0,3	-0,1	1	
FA	0,1	-0,2	0,3	0,4	-0,3	-0,3	0,3	-0,3	-0,6	-0,4	0,1	0,8	1

APÊNDICE F – APLICAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTOS AOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Fator de Enriquecimento (FE) aplicado aos elementos químicos das estações de amostragens superficiais do Rio Paratibe, com destaque (azul) para os valores considerados enriquecidos

Estação	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
PA1	0	0	0	0	0
PA2	0	0	0	0	0
PA3	0	0	0	0	0
PA4	0	0	0	0	0
PA5	0	0	0	0	0
PA6	0	0	0	0	0
PA7	0	0	0	0	0
PA8	0	0	0	0	0
PA9	0	0	0	0	1
PA10	0	0	0	0	2
PA11	0	0	0	0	0
PA12	0	0	0	0	1
PA13	0	0	1	1	1
PA14	0	0	0	0	2
PA15	0	0	0	0	2
PA16	0	0	0	0	1

Fator de Enriquecimento (FE) aplicado aos elementos químicos no testemunho PA13

Idade	Prof.	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2016	0-3	0	0	0	0	1
2006	3-6	0	0	1	0	1
1995	6-9	0	0	1	1	1
1985	9-12	0	0	1	0	1
1974	12-15	0	0	1	0	1
1964	15-18	0	0	1	0	1
1954	18-21	0	0	0	1	1
1943	21-24	0	0	0	0	1
1933	24-27	0	0	0	1	1
1922	27-30	0	0	0	1	1

Fator de Enriquecimento (FE) aplicado aos elementos químicos no testemunho PA14, com destaque (azul) para os valores considerados enriquecidos

Idade	Prof.	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2016	0-3	0	0	1	0	2
2006	3-6	0	0	1	0	2
1996	6-9	0	0	1	0	2
1986	9-12	0	0	1	0	2
1976	12-15	0	0	1	0	2
1966	15-18	0	0	0	0	1
1955	18-21	0	0	0	0	1
1945	21-24	0	0	0	0	1
1935	24-27	0	0	1	0	1
1925	27-30	0	0	1	1	1
1915	30-33	0	0	0	0	1
1905	33-36	0	0	0	0	1

Fator de Enriquecimento (FE) aplicado aos elementos químicos no testemunho PA15, com destaque (azul) para os valores considerados enriquecidos

Idade	Prof.	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2016	0-3	0	0	0	0	2
2007	3-6	0	0	0	1	2
1998	6-9	0	0	0	0	2
1990	9-12	0	0	1	0	1
1981	12-15	0	0	0	0	1
1972	15-18	0	0	1	1	1
1963	18-21	0	0	0	0	1
1955	21-24	0	0	0	1	2
1946	24-27	0	0	0	1	2
1937	27-30	0	0	0	0	2
1928	30-33	0	0	0	0	1
1920	33-36	0	0	0	0	1
1911	36-39	0	0	0	0	1
1902	39-42	0	0	0	0	1