



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

JOÃO CARLOS MORAIS DE ARAÚJO JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIBARIBE**

Recife
2021

JOÃO CARLOS MORAIS DE ARAÚJO JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIBARIBE**

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

Área de concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Pereira.

Coorientadora: Profa. Dra. Valderez Pinto Ferreira.

Recife

2021

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

A663a Araújo Júnior, João Carlos Morais de.
Avaliação dos níveis de concentração de metais pesados em sedimentos
superficiais do Rio Capibaribe / João Carlos Morais de Araújo Júnior. – 2021.
107 f.: il., figs., quadrs. e tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Pereira.

Coorientadora: Profa. Dra. Valderez Pinto Ferreira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Recife, 2021.

Inclui referências e apêndice.

1. Geociências. 2. Metais pesados. 3. Geoquímica ambiental. 4.
Espectroscopia de reflectância. 5. Análise de componentes principais. I.
Pereira, Ricardo (Orientador). II. Ferreira, Valderez Pinto (Coorientadora).
III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-198

JOÃO CARLOS MORAIS DE ARAÚJO JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO CAPIBARIBE**

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

Aprovada em: 28/01/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Pereira (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Profa. Dra. Raquel Franco de Souza (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria e coragem.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Pereira pela orientação e contribuição para a realização deste trabalho.

Agradeço a coordenação da Prof.^a Dra. Valderez Ferreira, bem como ao Prof. Dr. Alcides Sial e a todos que compõem o Laboratório do Núcleo de Estudos em Granitos e Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) pelas análises de FRX.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco, principalmente ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e ao Departamento de Geologia pela oportunidade em realizar o mestrado e a disponibilização dos laboratórios.

Agradeço à Dra. Rosa Elvira Correa Pabón, do Instituto Tecnológico Vale (Ouro Preto) pelas medições de refletância de amostras de sedimentos com o ASD FieldSpec.

Agradeço à Prof.^a Dra. Thaís Carrino pela contribuição das análises de Espectroscopia de Reflectância e pelo incentivo para a conclusão desta pesquisa.

Agradeço à banca examinadora representada pelos professores Dr. Ricardo Pereira, Dr. Valdir do Amaral Vaz Manso e Dra. Raquel Franco de Souza pelo interesse, tempo gasto e críticas construtivas para a melhoria da presente dissertação.

Agradeço aos amigos Bartolomeu Ribeiro e Felipe Tenório pelo apoio nas atividades de campo e pelas conversas ao longo dessa trajetória.

Agradeço à minha mãe Esmeralda da Silva, por todo seu cuidado e incentivo nos estudos.

Agradeço à minha esposa Edielsen Lins, por toda sua paciência e por estar ao meu lado nesse momento.

Agradeço a todos aqueles que não citei aqui, mas que fizeram parte do desenvolvimento desta pesquisa, pelos cafezinhos e desabafos sobre nossas dificuldades.

Obrigado!

“Pequenas e graduais alterações podem levar a transformações dramáticas, se considerar o fator tempo.” (GAARDER, 2012, p. 714).

RESUMO

A bacia hidrográfica do rio Capibaribe é um recurso hídrico essencial para o estado de Pernambuco. Entretanto, como outras bacias hidrográficas urbanas, o rio Capibaribe é impactado pelas mais diversas atividades antrópicas ao longo do seu percurso. Deste modo, o presente estudo possui como objetivo realizar um diagnóstico geoquímico das concentrações dos metais pesados Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos superficiais ao longo do rio Capibaribe, além de aplicar os principais índices geoquímicos e comparar as concentrações dos metais pesados com os padrões internacionais para a determinação da qualidade ambiental deste ecossistema. Os sedimentos foram coletados em treze pontos de monitoramento, durante o período chuvoso e seco, totalizando 26 amostras. Desta maneira, foram realizadas análises granulométricas, de matéria orgânica, carbonato de cálcio, caracterização mineralógica por espectroscopia de reflectância e químicas (na fração granulométrica menor que 63 μm por fluorescência de Raios-X). A caracterização sedimentar pela espectroscopia de reflectância apresenta feições espectrais resultantes das absorções dos íons ferro férrico, água e das ligações Al-OH (caulinita e possível esmectita). Os sedimentos apresentam elevadas concentrações dos metais pesados, encontrando-se na maioria dos locais monitorados, valores acima dos limites propostos pela USEPA. O fator de enriquecimento e o índice de geoacumulação possuem elevados valores e sugerem que os sedimentos estão extremamente poluídos. A correlação de Pearson e análise de componentes principais indicam que fatores naturais (altitude e pluviometria) contribuem na dinâmica e qualidade sedimentar ao longo do rio Capibaribe. Os processos de adsorção dos metais pesados são influenciados pela composição granulométrica, particularmente pelos óxidos-hidróxidos (Fe, Al, Mn), argilominerais, matéria orgânica e carbonato de cálcio. Assim, foi possível a caracterização geoquímica e a identificação dos locais com níveis de impactos ambientais distintos. Nesse contexto, ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe, a região estuarina apresenta a maior vulnerabilidade ambiental e sugere que os centros urbanos e industriais contribuem ativamente no processo de degradação deste ecossistema.

Palavras-chave: metais pesados; geoquímica ambiental; espectroscopia de reflectância; análise de componentes principais.

ABSTRACT

The watershed of the Capibaribe River is an essential water resource for the state of Pernambuco. However, like other urban watersheds, the Capibaribe River is impacted by the most diverse anthropic activities along its route. Thus, the present study aims to perform a geochemical diagnosis of the concentrations of heavy metals Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in samples of superficial sediments along the Capibaribe River, in addition to applying the main geochemical indices and comparing the concentrations of heavy metals with international standards for determining the environmental quality of this ecosystem. The sediments were collected at thirteen monitoring points, during the rainy and dry period, totaling 26 samples. In this way, particle size analysis, organic matter, calcium carbonate, mineralogical characterization by reflectance spectroscopy, and chemical (in the particle size less than 63 μm by X-ray fluorescence) were performed. The sedimentary characterization by reflectance spectroscopy presents spectral features resulting from the absorption of ferric iron ions, water, and Al-OH bonds (kaolinite and possible smectite). The sediments present high concentrations of heavy metals are found in most of the monitored places, values above the limits proposed by USEPA. The enrichment factor and the geoaccumulation index have high values and suggest that the sediments are extremely polluted. Pearson's correlation and principal component analysis indicate that natural factors (altitude and rainfall) contribute to sedimentary dynamics and quality along the Capibaribe River. The adsorption processes of heavy metals are influenced by the granulometric composition, particularly by the oxides-hydroxides (Fe, Al, Mn), clay minerals, organic matter, and calcium carbonate. Thus, it was possible to geochemical characterization and identification of sites with different levels of environmental impacts. In this context, along the Capibaribe river basin, the estuarine region presents the greatest environmental vulnerability and suggests that urban and industrial centers actively contribute to the degradation process of this ecosystem.

Keywords: heavy metals; environmental geochemistry; reflectance spectroscopy; principal component analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mobilidade dos elementos químicos	18
Figura 2 –	Relações entre geodisponibilidade, biodisponibilidade e efeitos tóxicos	20
Figura 3 –	Localização da bacia hidrográfica do rio Capibaribe	26
Figura 4 –	Unidades de Análise na Bacia hidrográfica do rio Capibaribe	27
Figura 5 –	Canal principal e afluentes da bacia hidrográfica do rio Capibaribe	27
Figura 6 –	Precipitação média anual na bacia hidrográfica do rio Capibaribe	28
Figura 7 –	Índice Pluviométrico mensal da bacia hidrográfica do rio Capibaribe, referente ao ano de 2019	28
Figura 8 –	Principais domínios da Província Borborema e localização aproximada da bacia hidrográfica do rio Capibaribe	29
Figura 9 –	Geologia da bacia hidrográfica do rio Capibaribe	31
Figura 10 –	Mapa altimétrico da bacia hidrográfica do rio Capibaribe (A); Destaque para a região estuarina (B) e Distribuição das altitudes dos locais monitorados (C)	32
Figura 11 –	Procedimento de coleta dos sedimentos	33
Figura 12 –	Localização dos pontos de monitoramento ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe	34
Figura 13 –	(A) Local de amostragem; (B) Trecho do rio Capibaribe indicando processo de eutrofização; (C) Lançamento de efluentes	35
Figura 14 –	(A) Local de coleta dos sedimentos superficiais e água com coloração azul; (B) Visão geral do local de coleta e presença de rochas metamórficas (Gnaiss)	36
Figura 15 –	(A) Ponto de coleta dos sedimentos superficiais. (B) Local de amostragem do ponto P03 inserido no médio Capibaribe	37
Figura 16 –	Visão geral do ponto de coleta P04	37
Figura 17 –	Local de coleta do ponto P05	38

Figura 18 –	Ponto de coleta de sedimentos superficiais	38
Figura 19 –	Local de coleta no ponto de coleta P07 (A) e P08 (B)	39
Figura 20 –	(A) Ponto de coleta de sedimentos superficiais. (B) Visão geral do parque Baobá, vegetação de mangue e ao fundo a presença de prédios	39
Figura 21 –	Locais de coleta no ponto de coleta P12 (A) e P13 (B)	40
Figura 22 –	Análise físico-química da água. A) Coleta e armazenamento da água, B) Análise dos parâmetros	41
Figura 23 –	Variação de temperatura nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	52
Figura 24 –	Variação de pH das águas nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	54
Figura 25 –	Variação do Eh das águas nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	55
Figura 26 –	Valores de sólidos totais dissolvidos nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	56
Figura 27 –	Valores de Condutividade elétrica nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	58
Figura 28 –	Variação da salinidade nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe	60
Figura 29 –	Análise granulométrica nos pontos monitorados, referente ao período chuvoso	61
Figura 30 –	Classificação das amostras arenosas, referente ao período chuvoso	61
Figura 31 –	Análise granulométrica nos pontos monitorados, referente ao período seco	62
Figura 32 –	Classificação das amostras arenosas, referente ao período seco	62
Figura 33 –	Textura dos sedimentos ao longo do rio Capibaribe. A) Período Chuvoso; B) Período Seco	63
Figura 34 –	Distribuição da matéria orgânica em sedimentos ao longo do rio Capibaribe	65
Figura 35 –	Distribuição do carbonato de cálcio em sedimentos ao	67

	longo do rio Capibaribe	
Figura 36 –	Espectros de refletância de sedimentos da região do rio Capibaribe, de época chuvosa e seca, e principais feições de absorção interpretadas em P04	68
Figura 37 –	Espectros de refletância de sedimentos da região do rio Capibaribe, de época chuvosa e seca, e principais feições de absorção interpretadas em P03	69
Figura 38 –	Classificação dos metais pesados referente aos valores de ERL e ERM para as amostras de sedimento do rio Capibaribe	76
Figura 39 –	Correlograma para o período chuvoso	81
Figura 40 –	Correlograma para o período seco	82
Figura 41 –	Gráfico dos parâmetros adquiridos pela análise de componentes principais para o período chuvoso	86
Figura 42 –	Gráfico dos pontos de monitoramento adquiridos pela análise de componentes principais para o período chuvoso	87
Figura 43 –	Gráfico dos parâmetros adquiridos pela análise de componentes principais para o período seco	88
Figura 44 –	Gráfico dos pontos de monitoramento adquiridos pela análise de componentes principais para o período seco	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 –	Mobilidades dos elementos químicos em relação às condições ambientais de Eh/pH	19
Quadro 2 –	Metais conforme sua toxicidade	24
Quadro 3 –	Unidades geológicas presentes na bacia hidrográfica do rio Capibaribe	30
Quadro 4 –	Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, proposto por Krauskopf (1979), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S)	71
Quadro 5 –	Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, proposto por Xavier et al. (2017) para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S)	72
Quadro 6 –	Classificação referente aos valores do Índice de Geoacumulação, proposto por Krauskopf (1979), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S)	73
Quadro 7 –	Classificação referente aos valores do Índice de Geoacumulação, proposto por Xavier et al. (2017), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S)	73
Quadro 8 –	Concentração dos metais pesados para a região estuarina	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Coordenadas dos pontos de monitoramento	34
Tabela 2 –	Classificação para os valores do coeficiente de correlação de Pearson	46
Tabela 3 –	Classificação dos sedimentos pelo fator de enriquecimento	48
Tabela 4 –	Classificação dos sedimentos pelo índice de geoacumulação	49
Tabela 5 –	Valores de background utilizados neste estudo	70
Tabela 6 –	Concentrações dos elementos químicos nos pontos de monitoramento na bacia hidrográfica do rio Capibaribe	74
Tabela 7 –	Valores de ERL e ERM propostos pela USEPA	75
Tabela 8 –	Tabela 8 - Limite de Detecção para os elementos químicos (Cu, Cr, Mn e Pb) para a FRX	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.1.1	Objetivos específicos	17
1.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	17
1.2.1	Mobilidade de elementos químicos.....	17
1.2.2	pH E Eh.....	18
1.2.3	Geodisponibilidade e biodisponibilidade.....	19
1.2.4	Ciclo geoquímico.....	20
1.2.5	Ciclo biogeoquímico.....	20
1.2.6	Processos químicos e biológicos.....	21
1.2.7	Adsorção.....	21
1.2.8	Precipitação e dissolução.....	21
1.2.9	Complexação e quelação.....	22
1.2.10	Oxidação e redução.....	22
1.2.11	Matéria orgânica.....	22
1.2.12	Argilominerais.....	23
1.2.13	Metais pesados e poluição ambiental.....	24
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
2.1	ASPECTO GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	25
2.1.1	Recursos hídricos.....	26
2.1.2	Dados pluviométricos.....	27
2.1.3	Recursos minerais e Geologia.....	29
2.1.4	Relevo.....	31
2.2	ATIVIDADES DE CAMPO.....	32
2.2.1	Análise físico-química da água.....	40
2.3	ATIVIDADES DE LABORATÓRIO.....	42
2.3.1	Secagem das amostras de sedimentos.....	42
2.3.2	Determinação granulométrica.....	42
2.3.3	Análise por fluorescência de Raios-X.....	43
2.3.4	Preparação das amostras para análise em FRX.....	44
2.3.5	Determinação do teor de matéria orgânica e carbonato de cálcio.....	44

2.3.6	Espectroscopia de Reflectância.....	44
2.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	46
2.4.1	Coeficiente de correlação de Pearson.....	46
2.4.2	Análise de componentes principais.....	47
2.5	MÉTODOS PARA ESTIMAR O IMPACTO DOS METAIS PESADOS NO AMBIENTE.....	47
2.5.1	Fator de enriquecimento.....	47
2.5.2	Índice de geoacumulação.....	49
2.6	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL.....	50
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
3.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA.....	51
3.1.1	Temperatura.....	51
3.1.2	Análise do potencial Hidrogeniônico (pH).....	52
3.1.3	Potencial de Oxirredução (Eh).....	54
3.1.4	Sólidos totais dissolvidos.....	55
3.1.5	Condutividade elétrica.....	57
3.1.6	Salinidade.....	58
3.2	DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO COMO AUXÍLIO NA IDENTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	60
3.2.1	Análise Granulométrica.....	60
3.2.2	Matéria orgânica (MO).....	64
3.2.3	Carbonato de Cálcio (CaCO₃).....	66
3.3	CARACTERIZAÇÃO MINERAL POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA.....	67
3.4	ÍNDICE DA QUALIDADE SEDIMENTAR.....	70
3.4.1	Fator de enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo).	70
3.5	DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS ANALISADOS E AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE TOXICIDADE DOS SEDIMENTOS.....	74
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	80
3.6.1	Correlação de Pearson.....	80
3.6.2	Análise de componentes principais (ACP).....	85
4	CONCLUSÃO.....	91

REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A - ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DE SEDIMENTOS DA REGIÃO DO RIO CAPIBARIBE, DE ÉPOCA CHUVOSA E SECA, E PRINCIPAIS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO INTERPRETADAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais nos ecossistemas aquáticos provenientes das atividades antrópicas ocasionam modificações indesejadas e representam uma das principais preocupações sobre a qualidade ambiental na atualidade (FIA et al., 2015).

À vista disso, o rápido e desordenado crescimento populacional, a ausência de uma gestão ambiental efetiva, além do lançamento indevido dos resíduos agroindustriais e domésticos ocasionam a diminuição da qualidade sedimentar e da água presentes em uma bacia hidrográfica (rios, lagos, estuário, dentre outros) (DUPAS et al., 2015).

Dentre os diversos contaminantes inseridos no meio ambiente, seja por fontes geogênicas ou antrópicas, os metais pesados apresentam maior impacto ambiental devido às suas características de toxicidade, bioacumulação, biomagnificação e não degradação (YE et al., 2015). Dessa forma, torna-se necessário monitorar e avaliar a concentração desses elementos potencialmente tóxicos sobre os impactos na biota, na economia local e na saúde pública (REBOUÇAS et al., 2006).

Os sedimentos possuem informações valiosas sobre a qualidade ambiental de um ecossistema, pois representam o principal reservatório de metais pesados nos sistemas aquáticos (LIMA, 2008). Contudo, os sedimentos atuam no transporte dos elementos químicos aprisionados e dependendo dos fatores ambientais (pH, potencial redox, concentração da matéria orgânica e carbonatos) podem influenciar na imobilização ou na liberação dos elementos químicos aprisionados para a coluna d'água (LOUREIRO et al., 2012).

O monitoramento ambiental dos corpos hídricos oferece a possibilidade para estudos mais específicos, como a geoquímica dos rios, o que fornece informações sobre os impactos ambientais em que as bacias hidrográficas estão submetidas pelos centros urbanos (CONNOR et al., 2014).

Nesse contexto, a presente pesquisa possui como objetivo principal avaliar a qualidade ambiental ao longo do rio Capibaribe (do alto ao baixo Capibaribe) e com isso gerar um diagnóstico geoquímico que auxiliará a gestão pública com as informações disponíveis neste estudo e servir como base de dados para pesquisas futuras.

1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a qualidade dos sedimentos, entre os períodos chuvoso e seco, através da avaliação dos metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da sazonalidade sobre a qualidade da água e no sedimento superficial;
- Caracterizar os sedimentos com base em suas propriedades granulométricas, mineralógica, concentração de matéria orgânica e carbonato de cálcio;
- Avaliar a distribuição da concentração dos metais pesados e o grau de toxicidade dos sedimentos, através dos valores propostos pela USEPA (ERL e ERM);
- Analisar o fator de enriquecimento e índice de geoacumulação dos metais pesados;
- Analisar o conjunto de dados (granulometria, matéria orgânica, carbonato de cálcio, altitude, pluviometria e elementos químicos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn e Zr)) através da análise de correlação e componentes principais.

1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

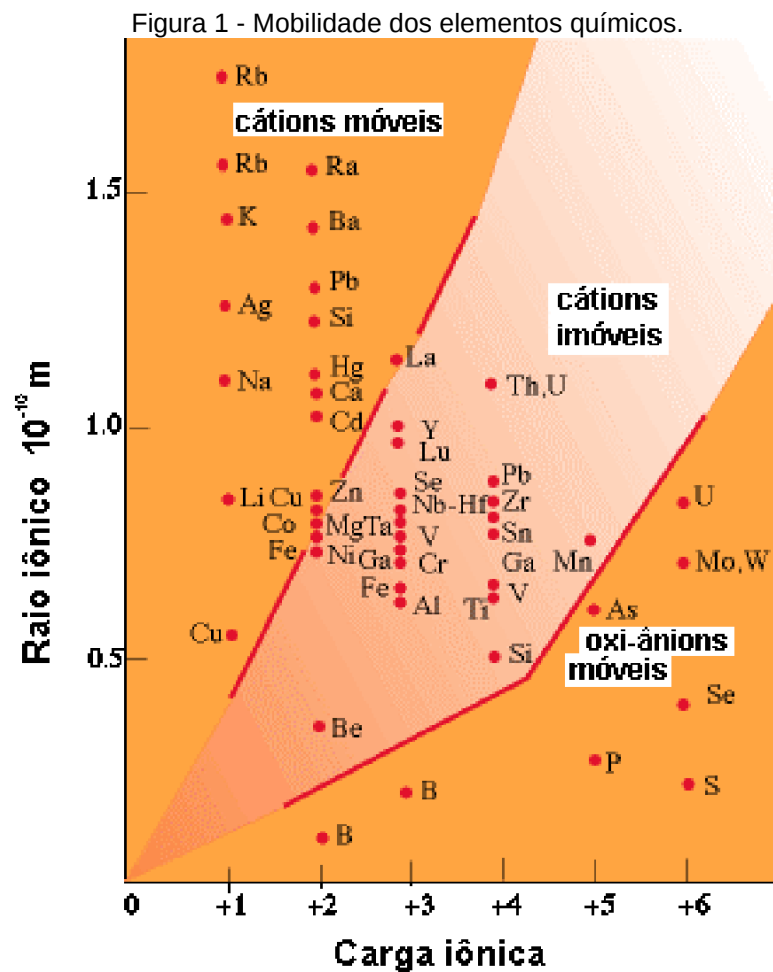
A seguir, será apresentado algumas descrições referentes ao tema da geoquímica ambiental.

1.2.1 Mobilidade de elementos químicos

Entende-se como mobilidade a facilidade de um elemento químico se mover num determinado ambiente. A dispersão de determinado elemento acontece na forma de íons livres ou complexados em solução, adsorvidos ou coprecipitados em

sólidos finos, através de óxidos hidratados, argilominerais ou como matéria orgânica (Rose et al., 1979)

Segundo Cortecchi (2000) a mobilidade é a capacidade de determinado elemento químico permanecer em solução aquosa após sua diluição. Fundamentalmente a mobilidade é controlada através de processos químicos e bioquímicos, a partir das reações com as rochas e pelo seu potencial iônico por meio do quociente da carga iônica e raio iônico (Figura 1).



Fonte: Cortecchi (2000).

1.2.2 pH E Eh

A mobilidade dos elementos químicos em solução podem ser controlados através das condições de pH e Eh. Esses elementos no ambiente superficial podem ser caracterizados pelo diagrama de Eh x pH, tais diagramas são válidos para determinadas condições, através da temperatura (25 °C) e pressão (1 atm)

(LICHT, 2001) (Quadro 1). Nesse contexto, o Eh e pH contribuem no equilíbrio das espécies químicas e sugerem seus determinados campos de estabilidade termodinâmica. O diagrama de Eh/pH indica que espécies químicas são mais estáveis e a provável ocorrência no meio (FERREIRA, 2012).

Quadro 1 - Mobilidades dos elementos químicos em relação às condições ambientais de Eh/pH.

Condições ambientais			
Mobilidade relativa	pH 5 - 8	pH<4	Redutoras
Altamente móveis	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderadamente móveis	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg, Sb?)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Pouco móveis	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
Muito pouco móveis	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs?)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

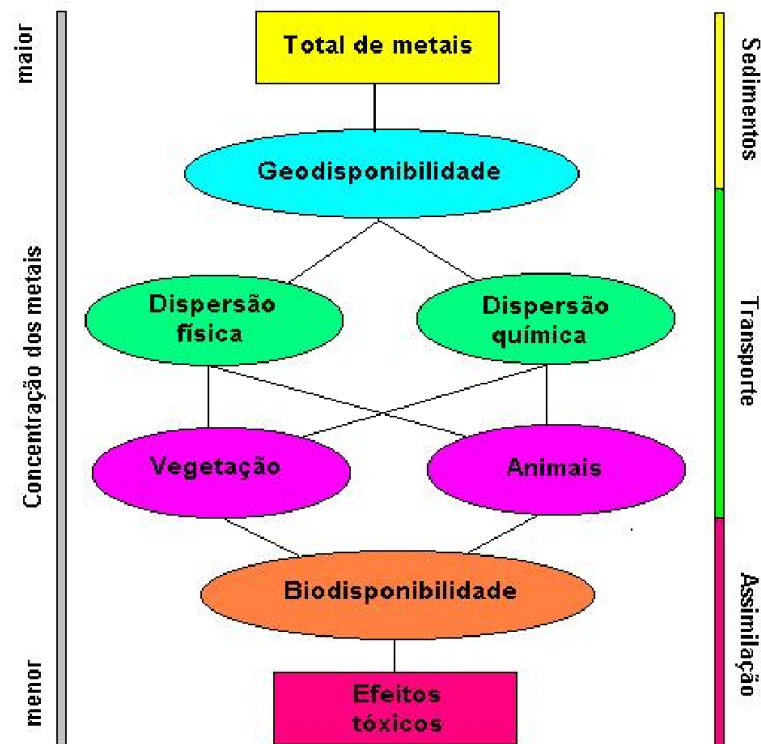
Fonte: Rose et al. (1979).

1.2.3 Geodisponibilidade e biodisponibilidade

A geodisponibilidade ou disponibilidade geológica pode ser entendida como uma substância química originada de um material geológico que é sujeito a liberação na superfície terrestre, através de processos físicos, químicos ou biológicos. O nível da substância química disponível resulta do material litológico sujeito a ação do intemperismo, além de fatores associados à natureza climática, estruturas geológicas, topografia e condições geoquímicas (LIMA, 2008).

A biodisponibilidade é a fração disponível de um elemento químico existente na esfera ambiental, através de processos referentes a dessorção e adsorção, que em determinado período, esteja disponível ou que será disponibilizado para a ingestão, inalação, absorção por microrganismos ou pela ingestão de alimentos, podendo ocasionar efeitos toxicológicos (CORTECCI, 2000; PEIJNENBURG et al., 1997; PEIJNENBURG et al., 2007; SOARES et al., 2004) (Figura 2).

Figura 2 - Relações entre geodisponibilidade, biodisponibilidade e efeitos tóxicos.



Fonte: Cortecci (2000).

1.2.4 Ciclo geoquímico

Para Fortescue (1992) o ciclo geoquímico possui constituintes biológicos e antrópicos que podem interferir na mobilização, distribuição e fixação dos elementos químicos na superfície terrestre. O ciclo pode ser entendido como interações entre as várias esferas geoquímicas do planeta, isto é, devido ao movimento migratório de elementos químicos, em consequência dos processos geológicos, como, por exemplo, o interior da Terra até a superfície crustal e o retorno do elemento químico ao interior da Terra.

1.2.5 Ciclo biogeoquímico

O ciclo biogeoquímico envolve a interação dos componentes bióticos e abióticos da biosfera. Através da produção orgânica (nutrientes e carbono), atividades antrópicas (poluição), composição dos sedimentos, relacionado a seu transporte, transformação e deposição, estão associados com a interação entre a Terra, oceano e atmosfera, ocorrendo constante troca de materiais e estabelecendo um ciclo (LIMA, 2008).

1.2.6 Processos químicos e biológicos

Os principais processos químicos mais estudados são as reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, pois causam significativa transferência dos contaminantes da fase líquida para a fase sólida e da fase sólida para a fase líquida. Processos como a oxidação e redução, complexação e quelação, frequentemente afetam a disponibilidade dos contaminantes para as fases líquidas ou sólidas (ALLOWAYS, 1995).

1.2.7 Adsorção

A adsorção é a interação do sólido-fluido, em que o soluto adere à superfície dos sólidos devido às forças de atração existente entre essas duas fases e resultam nas substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais ou ao rompimento de ligações pertencentes às estruturas moleculares (FREEZE; CHERRY, 1979). A adsorção é um dos procedimentos mais importantes para moléculas polares e íons, em relação à acumulação de elementos traços em solução e retenção de substâncias orgânicas. Através de mudanças de pH e Eh, a adsorção pode ser reversível, provocando a dessorção de cátions e ânions (LAGREGA et al., 1994).

As forças de atração existentes entre o sólido e o soluto podem ser de origem física ou química. A adsorção física é originada pelas forças eletrostáticas, tal como atração e repulsão eletrostática, interações dipolo-dipolo, forças Van der Waals e pontes de hidrogênio, enquanto a adsorção química é formada devido à ligação química covalente, através de moléculas e átomos, originando novos compostos (VOLESKY, 1990).

1.2.8 Precipitação e dissolução

Para Alloway (1995) os processos de precipitação e dissolução acontecem no meio poroso. A precipitação corresponde ao desprendimento de elementos químicos, que a princípio, estavam em solução, no momento em que a concentração atinge o seu grau de solubilidade. Caso a concentração do elemento químico tenha valores inferiores ao grau de solubilidade, poderá ocorrer a dissolução. Tais

processos estão diretamente relacionados com a temperatura, potencial hidrogeniônico (pH) e potencial de oxidação-redução (Eh).

A precipitação é um dos processos mais significativos para ocorrer a imobilização de elementos traços, a precipitação pode ocorrer como sulfetos, carbonatos, hidróxidos e menor quantidade como fosfatos (POHLAND, 1991).

1.2.9 Complexação e quelação

Segundo Feitosa et al. (2008) a complexação é a ligação química entre um cátion metálico e um ânion, ou ainda por moléculas doadoras de elétrons, de origem orgânica ou inorgânica, denominada de ligante (podem oferecer mais um par de elétron ao átomo ou íon complexado).

O complexo formado possui ligações covalentes ou eletrostática (FETTER, 1993). Tais complexos, são mais solúveis que o cátion metálico e afetam diretamente a química da água, pois contribuem com o aumento da mobilidade do metal e influenciam sua concentração na água.

1.2.10 Oxidação e redução

As reações de oxidação e redução são resultantes da alteração da valência dos elementos químicos devido à redução (ganho) ou oxidação (perda) de elétrons. Tais processos contribuem para a solubilização dos constituintes tóxicos. Para ocorrer essas reações são necessários receptores de elétrons para o ambiente aeróbico, normalmente o oxigênio, e para o ambiente anaeróbico podendo ser os nitratos, sulfatos e dióxidos de carbono (FREEZE; CHERRY, 1979; FETTER, 1993).

1.2.11 Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) refere-se a todo e qualquer composto orgânico, possuindo estrutura, massa molecular e que contém principalmente os elementos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre (LIMA, 2008). Sendo um dos principais constituintes de sedimentos, de alguns solos, águas naturais superficiais, efluentes domésticos e resíduos sólidos urbanos (LICHT, 2001).

De acordo com Killops e Killops (2005), a matéria orgânica é formada por macromoléculas insolúveis em água, originadas de organismos presentes ou formadas através de reações químicas (polimerização ou condensação) em moléculas ou compostos orgânicos como carboidratos, hidrocarbonetos, álcoois, ácidos orgânicos, gorduras, aminoácidos, proteínas e substâncias húmicas.

A matéria orgânica pode ser classificada em dois tipos: origem alóctone ou autóctone. As fontes alóctones são compreendidas pela chegada de material oriundo de descarga fluvial e através das correntes de maré, originados pela excreção de animais e decomposição dos organismos vivos. A matéria orgânica autóctone é resultante do local, ou seja, o material depositado no sedimento é originado de substâncias naturais (folhas, algas e macrófitas) (RESENDE, 2015).

A presença da matéria orgânica, mesmo em baixas quantidades, possui grande influência na química dos metais pesados, refletindo na complexação dos íons de metais traço na matéria orgânica dissolvida (aumenta a mobilidade dos elementos químicos), adsorção ou geração de compostos orgânicos ocorrendo a imobilização e redução no estado de valência, além de mudanças nas características químicas dos metais pesados (LICHT, 2001).

1.2.12 Argilominerais

Argilominerais são um grupo de minerais que normalmente apresentam-se em forma placosa, sendo classificados como filossilicatos. O termo argilomineral geralmente é confundido com o termo argila, onde a mesma refere-se à classificação de granulometria sedimentar ($< 0,002$ mm) (LIMA, 2008).

Os argilominerais possuem elevada capacidade de troca catiônica (CTC) devido à granulometria menor e maior superfície específica. Podem ser classificados pelo tipo de estrutura. Deste modo, as caulinitas possuem estrutura do tipo 1:1, evidenciam uma capacidade sortiva ou capacidade de troca catiônica menores, devido existir apenas uma camada que está eletricamente disponível para processos de sorção e as posições de troca encontram-se ocupadas por íons de hidrogênio. Por sua vez, as esmectitas ou argilas montmoriloníticas, estrutura do tipo 2:1, possuem capacidade de trocas maiores, pois possuem duas camadas disponíveis e maior deficiência de carga elétrica (FERREIRA, 2012; LICHT, 2001).

1.2.13 Metais pesados e poluição ambiental

Os metais pesados são definidos como elementos com massa específica entre $3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ e $7,0 \text{ g.cm}^{-3}$ e número atômico maior que 20 (DUFFUS, 2002). Entretanto, o conceito de metais pesados pode ser mais amplo devido ao seu impacto ao meio ambiente e à saúde humana resultante de seu descarte no ambiente. Sendo assim, fatores ambientais, geoquímicos e toxicológicos podem ser empregados para uma melhor definição do que seria um metal pesado, considerando biodisponibilidade e geodisponibilidade, bem como os efeitos adversos decorrentes da toxicidade da espécie química analisada.

Geralmente o termo contaminação é utilizado como sinônimo de poluição, contudo possuem significados diferentes. A contaminação pode ser compreendida pela presença de um elemento químico acima do *background* geoquímico. Caso ocorra o aumento da concentração deste elemento e resulta em efeitos adversos para à saúde humana ou biota aquática, pode ser entendido como poluição (CHAPMAN, 2007)

Os metais pesados podem possuir duas fontes distintas (geogênica ou antrópica). A fonte geogênica, ou naturais, são originadas através das rochas, atmosfera e hidrosfera. A segunda fonte, a antrópica tem sua origem através dos processos de mineração, agricultura, indústria química, dentre outros (SILVA, 2004).

A influência dos metais pesados no comportamento biológico pode ser compreendida em três grupos: (i) metais essenciais, possuem funções biológicas conhecidas; (ii) metais eventualmente presentes em células, porém com funções indefinidas, sendo um indicador de atividade da célula; (iii) metais tóxicos, geralmente são escassos e seus compostos são insolúveis (Quadro 2) (WOOD, 1974).

Quadro 2 – Metais conforme sua toxicidade

Toxicidade	
Não críticos	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si.
Muito tóxico e relativamente acessíveis	Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, S, Te, Pb, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tc, Pd, Sb, Bi.
Tóxico, mas muito insolúveis ou raros	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba.

Fonte: Wood (1974).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, apresenta-se os procedimentos utilizados no desenvolvimento da presente dissertação de mestrado.

2.1 ASPECTO GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

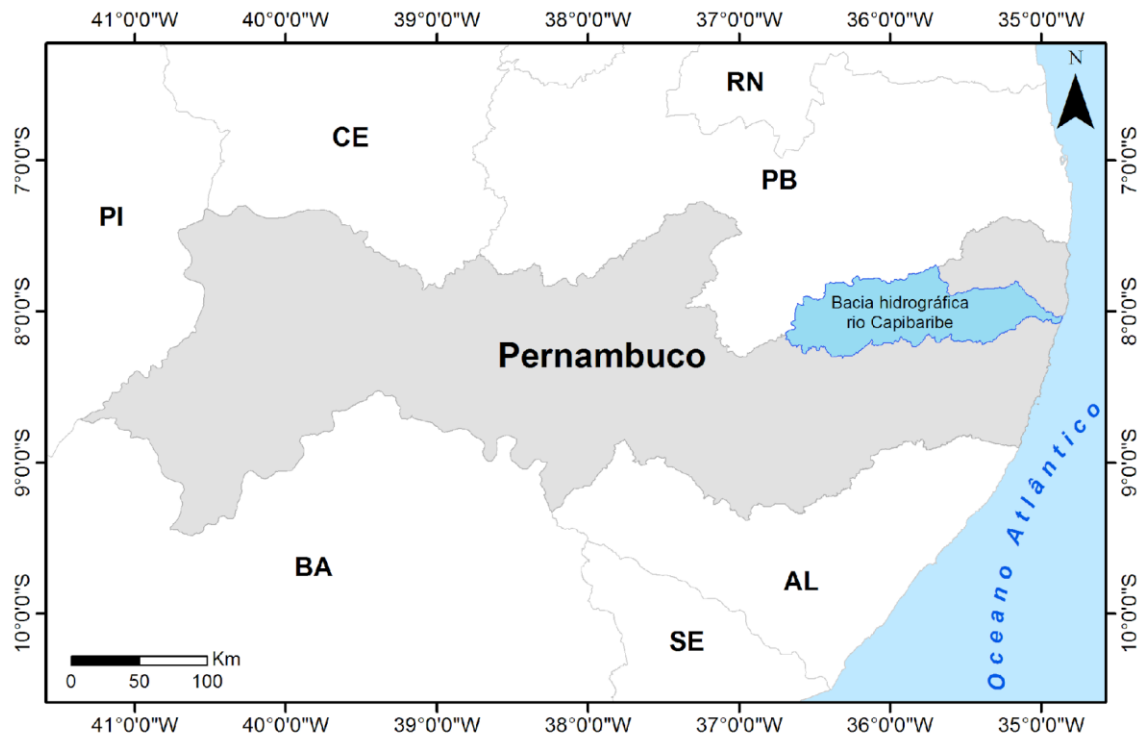
A bacia hidrográfica do rio Capibaribe possui uma área de 7.454,88 Km² e está inserida totalmente no estado de Pernambuco, localizada entre as coordenadas geográficas de latitude sul: 7°41'20" e 8°19'30" e longitudes oeste: 34°51'00" e 36°41'58" (Figura 3) (SALGUEIRO; PINTO; MONTENEGRO, 2014).

O rio Capibaribe possui sua nascente entre os municípios de Poção e Jataúba, região agreste de Pernambuco, a uma altitude com cerca de 1.000 metros, e percorre aproximadamente 250 km até chegar em sua foz localizada na cidade do Recife. O rio Capibaribe percorre 43 municípios e transporta os efluentes produzidos pela população e indústrias da região até o Oceano Atlântico (PARDAL, 2019; SRH, 2010). Tais efluentes são oriundos de resíduos da população urbana e rural, correspondendo cerca de 1.521 toneladas por dia (SRH, 2010).

A região do rio Capibaribe é classificada em três divisões: (i) Alto Capibaribe, a partir de sua nascente até o município de Toritama; (ii) Médio Capibaribe, desde Toritama a Limoeiro; e (iii) Baixo Capibaribe, região onde encontra-se a região estuarina do rio Capibaribe, a partir de Limoeiro até Recife (SALGUEIRO; PINTO; MONTENEGRO, 2014).

A área estuarina do rio Capibaribe possui 15 km de extensão e está inserida na cidade do Recife e banha os seguintes bairros: Boa Vista, Bomba Grande, Capunga, Casa Forte, Coelhos, Cordeiro, Derby, Graças, Ilha do Leite, Ilha do Retiro, Ilha Joana Bezerra, Jaqueira, Madalena, Monsenhor Fabrício, Poço da Panela, Recife, Santana, Santo Antônio, São José e Torre (SILVA, 2004).

Figura 3 - Localização da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

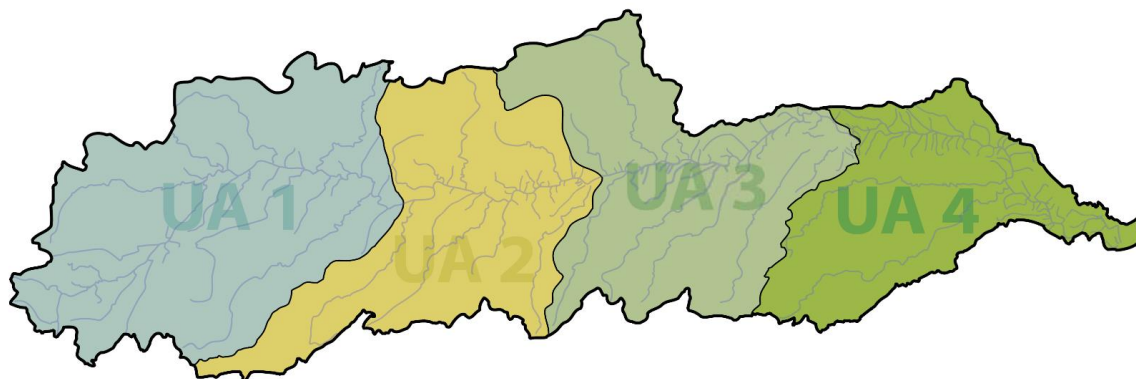


Fonte: O autor (2021).

2.1.1 Recursos hídricos

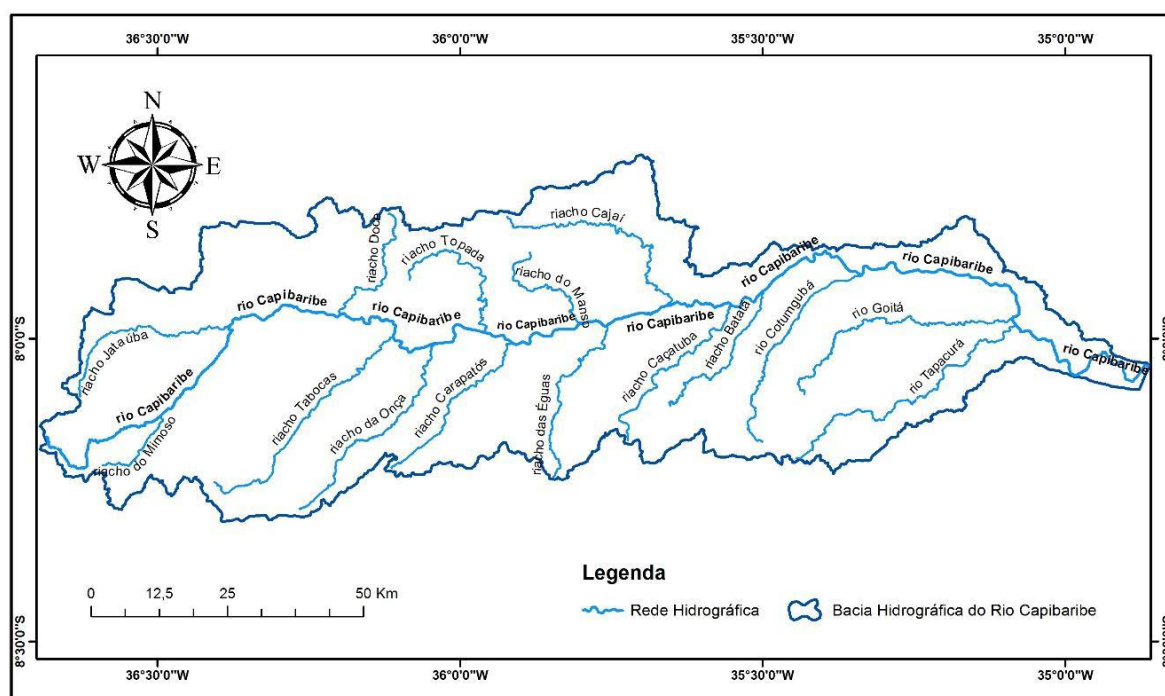
A bacia hidrográfica do rio Capibaribe pode ser dividida em quatro Unidades de Análise: UA1, UA2, UA3 e UA4 mediante dados pluviométricos, de evaporação e fichas técnicas de reservatórios (Figura 4). Sendo um sistema de drenagem composto por diversos cursos d'água secundários (riacho Tabocas, rio Cachoeiras, riacho das Éguas, rio Tapacurá, dentre outros), afluentes interligados à drenagem principal (rio Capibaribe) (Figura 5) (SRH, 2010). Há diversas utilidades para a água do rio Capibaribe, desde abastecimento público, pesca, lazer, bem como o recebimento de efluentes domésticos, industriais e agroindustriais (OLIVEIRA et al., 2014). Contudo, as condições ambientais do rio Capibaribe são alarmantes, devido às fontes de contaminação em águas superficiais e subterrâneas serem relacionadas com o lançamento de resíduos e efluentes da região (PARDAL, 2019; ZANARDI-LAMARDO et al., 2016).

Figura 4 - Unidades de Análise na Bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



Fonte: SRH (2010).

Figura 5 - Canal principal e afluentes da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



Fonte: Silva et al. (2016).

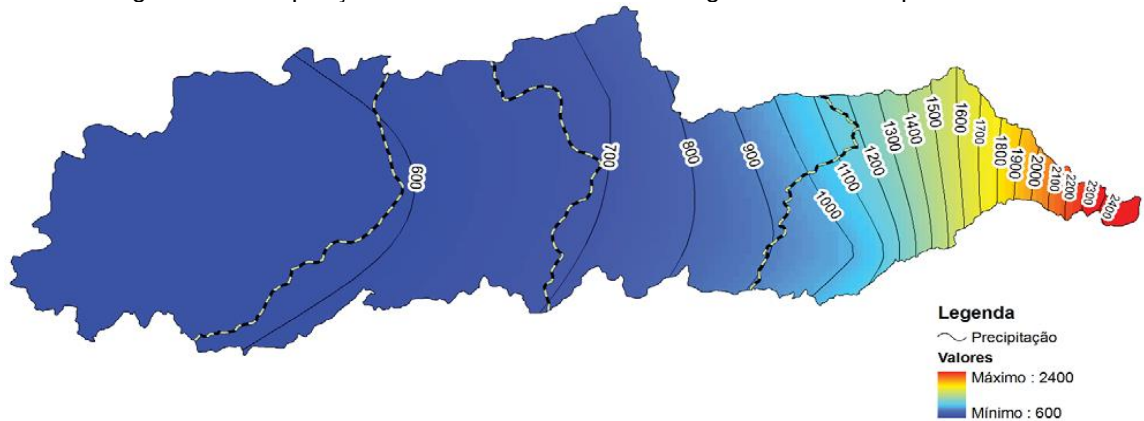
2.1.2 Dados pluviométricos

O regime fluvial da bacia hidrográfica do rio Capibaribe divide-se em uma parte intermitente e outra perene. A região ao Alto Capibaribe (desde sua nascente até o município de Taquaritinga do Norte), região com as maiores altitudes da bacia hidrográfica, até a região do Médio Capibaribe (até o município de Limoeiro) são caracterizados onde o rio apresenta caráter intermitente. Tais regiões encontram-se inseridas no Agreste, onde apresentam baixos índices pluviométricos devido ao seu clima semiárido. Na região do Baixo Capibaribe, locais entre o litoral e Zona da

Mata, é caracterizado por climas úmido-subúmido e seco-subúmido, refletindo maior índice pluviométrico e menor taxa de evaporação (SALGUEIRO; PINTO; MONTENEGRO, 2014). Na região semiárida do rio Capibaribe a precipitação anual média varia entre 600 a 1.000 mm, enquanto na região na Zona da Mata e litoral a precipitação varia de 1.000 a 2.400 mm (Figura 6).

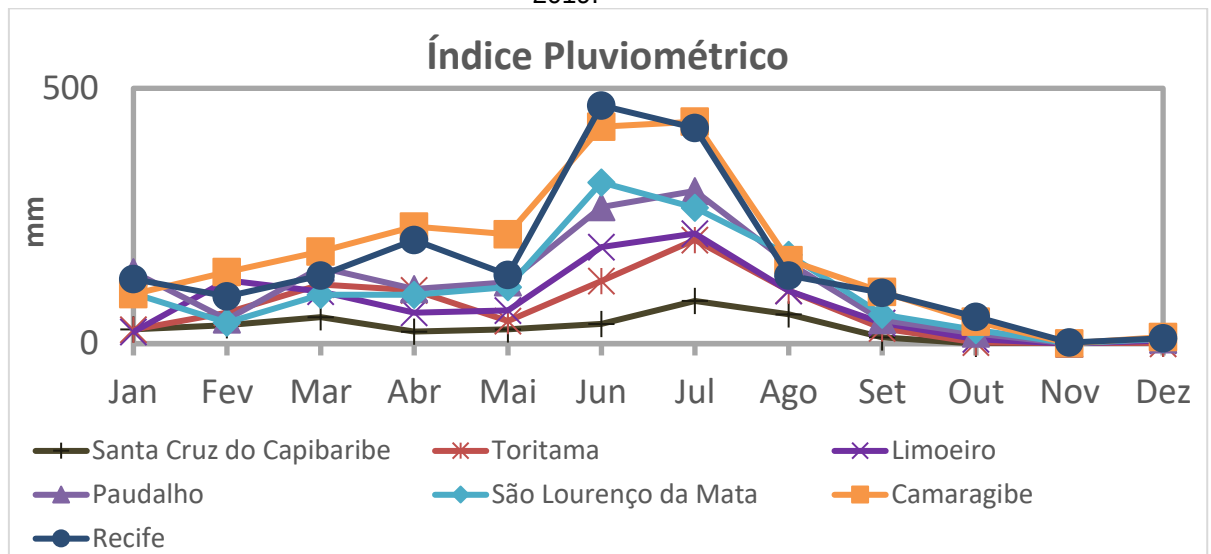
O índice pluviométrico, referente ao ano de 2019, foi obtido mediante a Agência Pernambucana de Águas e Clima (APAC) compreendendo a época das coletas de sedimentos. Desta forma, o período chuvoso da região estudada ocorre entre os meses de março a agosto, enquanto o período seco se estende entre setembro a fevereiro (Figura 7) (FEITOSA; NASCIMENTO; COSTA, 1999).

Figura 6 - Precipitação média anual na bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



Fonte: SRH (2010).

Figura 7 - Índice Pluviométrico mensal da bacia hidrográfica do rio Capibaribe, referente ao ano de 2019.



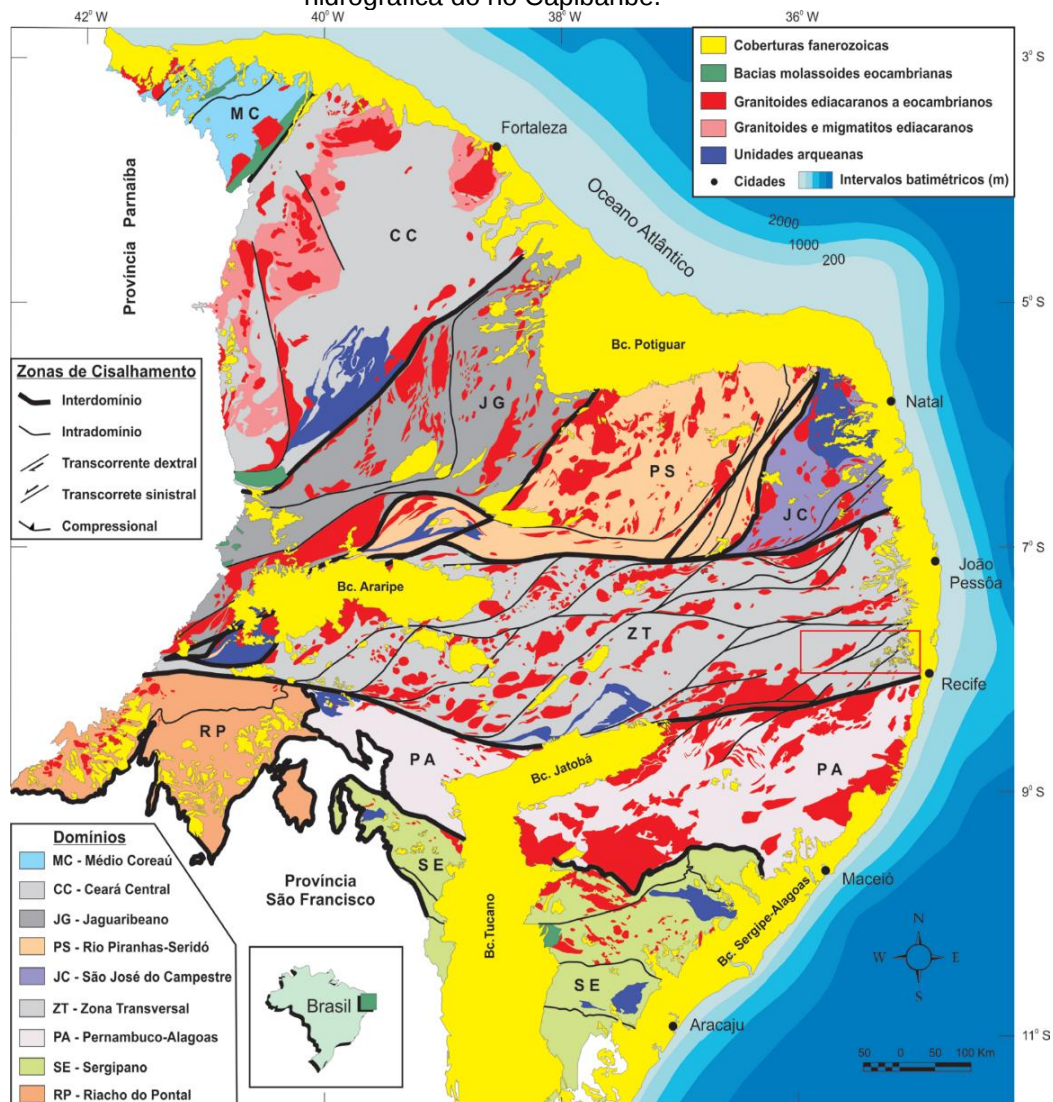
Fonte: O autor (2021).

2.1.3 Recursos minerais e Geologia

A bacia hidrográfica do rio Capibaribe possui cerca de 112 jazimentos, dentre eles são explotados: água mineral, areia, argila, berilo, calcário, feldspato, ferro, granito, rocha ornamental, sienito e titânio (SRH, 2010).

A bacia hidrográfica do rio Capibaribe está localizada na parte transversal da Província da Borborema, sendo constituída por rochas de idades paleoproterozoicas, mesoproterozoicas e neoproterozoicas (Figura 8) (CPRH, 2019).

Figura 8 – Principais domínios da Província Borborema e localização aproximada da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



Fonte: Medeiros et al. (2017).

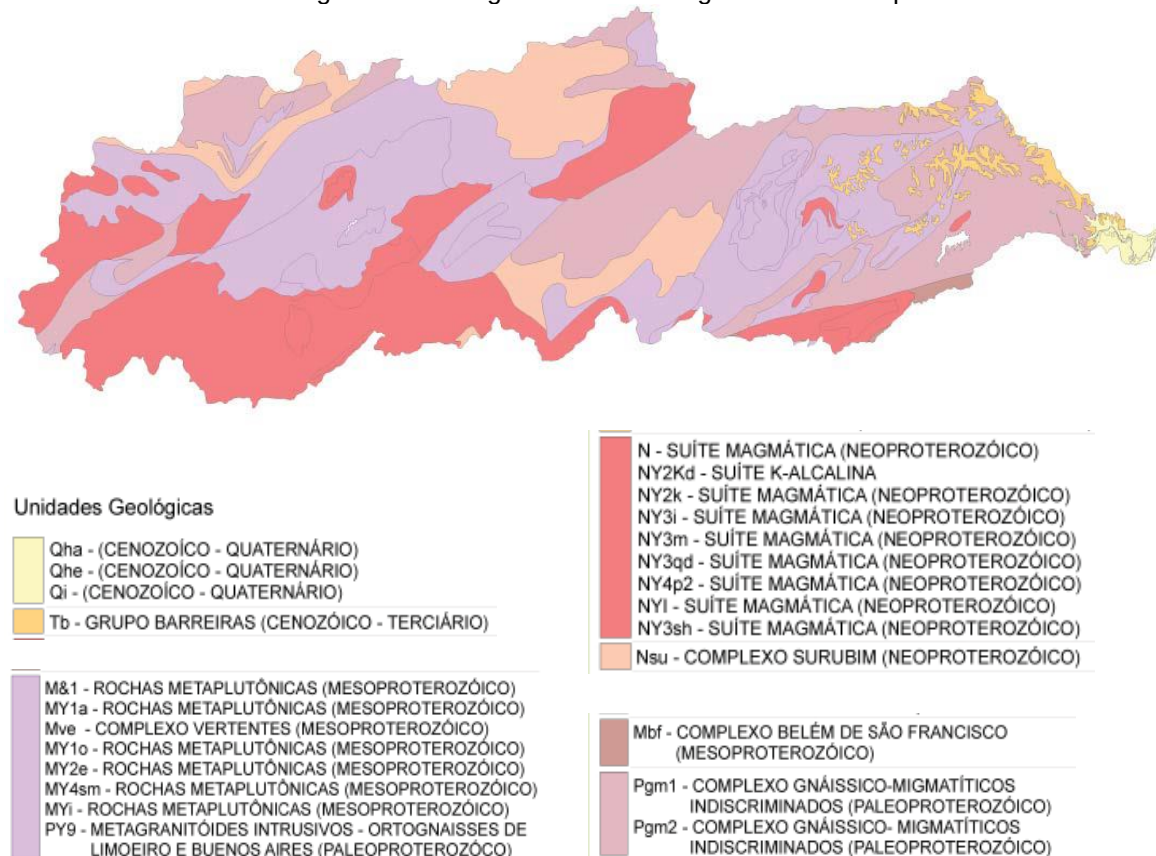
A geologia da bacia do rio Capibaribe é compreendida por rochas cristalinas e sedimentares, sendo subdivididas em três domínios: (i) rochas cristalinas com idade Pré Cambriana; (ii) domínio das Bacias Sedimentares da Margem Continental e (iii) domínios de sedimentos e coberturas que recobrem as rochas cristalinas e sedimentares, sendo este caracterizado pelos domínios da Formação Barreiras, no baixo curso do rio, com idade Terciária, formados por sedimentos de origem fluvial com fácies principalmente arenosas, constituído por camadas intercaladas de argila e silte; e composto pelos sedimentos de idade Quaternária, constituído por sedimentos inconsolidados (Quadro 3; Figura 9) (Alheiros; Ferreira; Lima Filho, 1995).

Quadro 3 – Unidades geológicas presentes na bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

Período	Unidades	Características litológicas
Quaternário	Sedimentos Recentes	manguezais, aluviões, praias, recifes de arenito
	Terraços Holocênicos	areias de praia com fragmentos de conchas
	Terraços Pleistocênicos	areias de praia
Terciário	Formação Barreiras	Arenitos, conglomerados intercalados com siltito e argilitos.
Cretáceo Superior	Formação Beberibe	areia grossa com intercalações de silte
Pré Cambriano	Suítes Magmáticas	granitos e granitóides
	Complexo Belém do São Francisco	ortognaisses, calcários e quartzitos
	Complexo Surubim	gnaisses bandados e micaxistos
	Complexo Vertentes/Metaplutônicas	ortognaisses
	Complexo Gnáissico-Migmatítico	gnaisses e migmatitos

Fonte: Modificado de CPRM (2001).

Figura 9 - Geologia da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



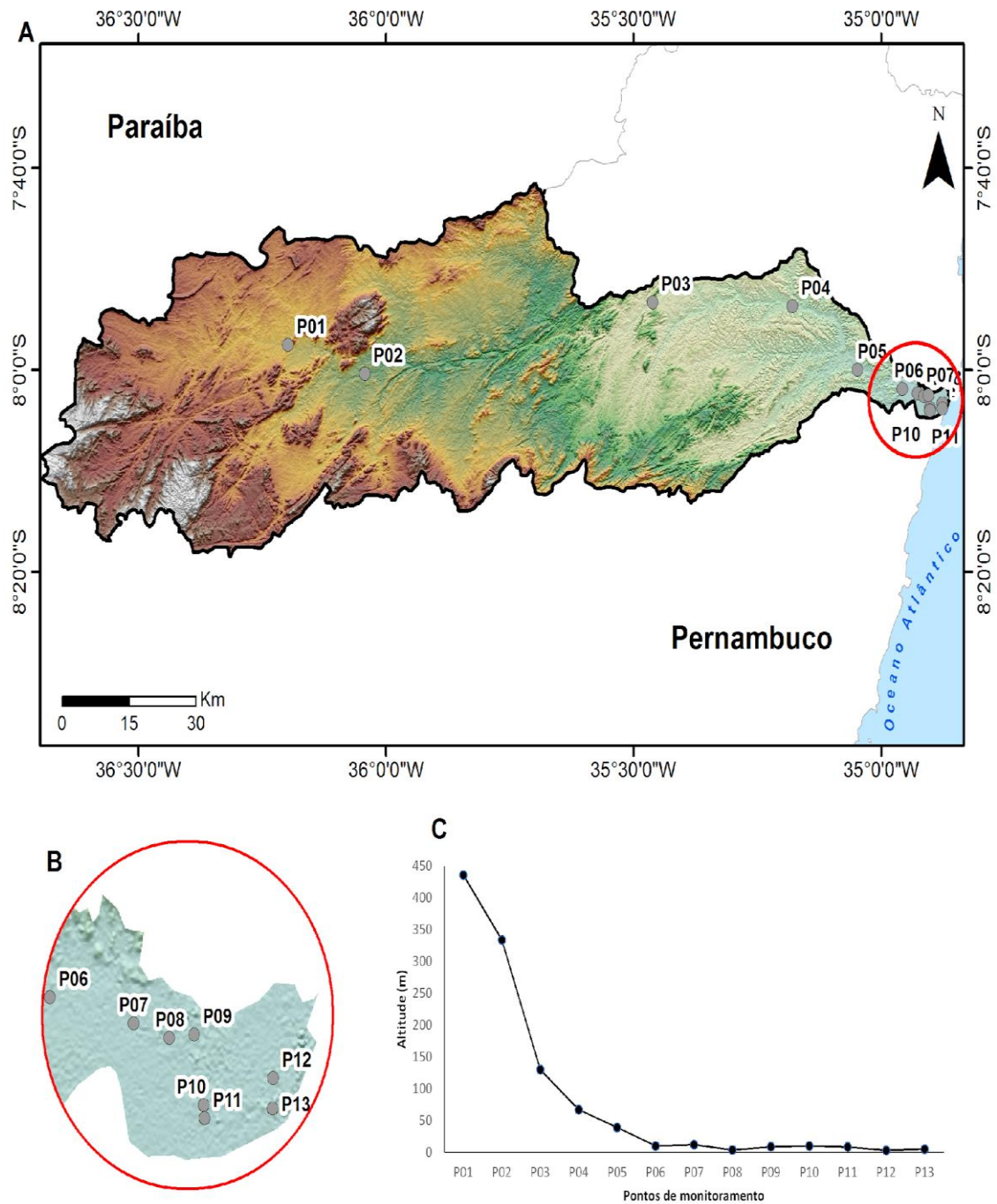
Fonte: SRH (2010).

2.1.4 Relevo

A bacia hidrográfica do rio Capibaribe possui altitudes entre 2 a 1.100 metros (Figura 10), sendo constituído pelas unidades de relevo: Planalto da Borborema, Patamares Orientais da Borborema, Planície Costeiras e Tabuleiros Costeiros (IBGE, 2006).

O Planalto da Borborema é definido como áreas aplainadas (com altitudes entre 200 a 500 metros), regiões com cristas e serras (altitudes entre 600 a 1.150 metros). Os Patamares Orientais da Borborema possuem altitudes entre 30 a 210 metros e são caracterizados como uma superfície inclinada em direção ao mar que se estende até os Tabuleiros Costeiros. Os Tabuleiros Costeiros apresentam feições tabulares com altitudes entre 60 a 120 metros. A Planície Costeira é definida pela presença das Planícies de maré (manguezais) e Planícies marinhas (praias, terraços marinhos e recifes de arenitos) apresentam altitudes menores que 10 metros e normalmente são planos ou levemente ondulados (FERREIRA, et. al., 2014).

Figura 10 – Mapa altimétrico da bacia hidrográfica do rio Capibaribe (A); Destaque para a região estuarina (B) e Distribuição das altitudes dos locais monitorados (C).



Fonte: O autor (2021).

2.2 ATIVIDADES DE CAMPO

As coletas de sedimentos superficiais foram realizadas no ano de 2019. As amostras foram coletadas na margem do rio Capibaribe durante o período chuvoso (agosto) e período seco (dezembro), sendo realizado treze pontos de coletas de sedimentos superficiais, a partir de Santa Cruz do Capibaribe até à

cidade do Recife. Os sedimentos foram coletados com auxílio de pá de plástico, deixando escoar o excesso de água, posteriormente as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos. Removeu-se o ar de cada saco plástico, sendo identificados e enrolados com fita adesiva para impedir sua abertura indesejada (Figura 11). Em seguida, as amostras foram mantidas em caixas térmicas com gelo até a chegada no laboratório, onde foram conservadas no congelador até a sua análise.

Para a localização dos locais de amostragem, utilizou-se o equipamento GPS (*Global Positioning System*) da fabricante Garmin, modelo GPSmap 60CSx. A tabela 1 e figura 12 apresentam a distribuição e localização dos pontos de monitoramento.

Figura 11 - Procedimento de coleta dos sedimentos.



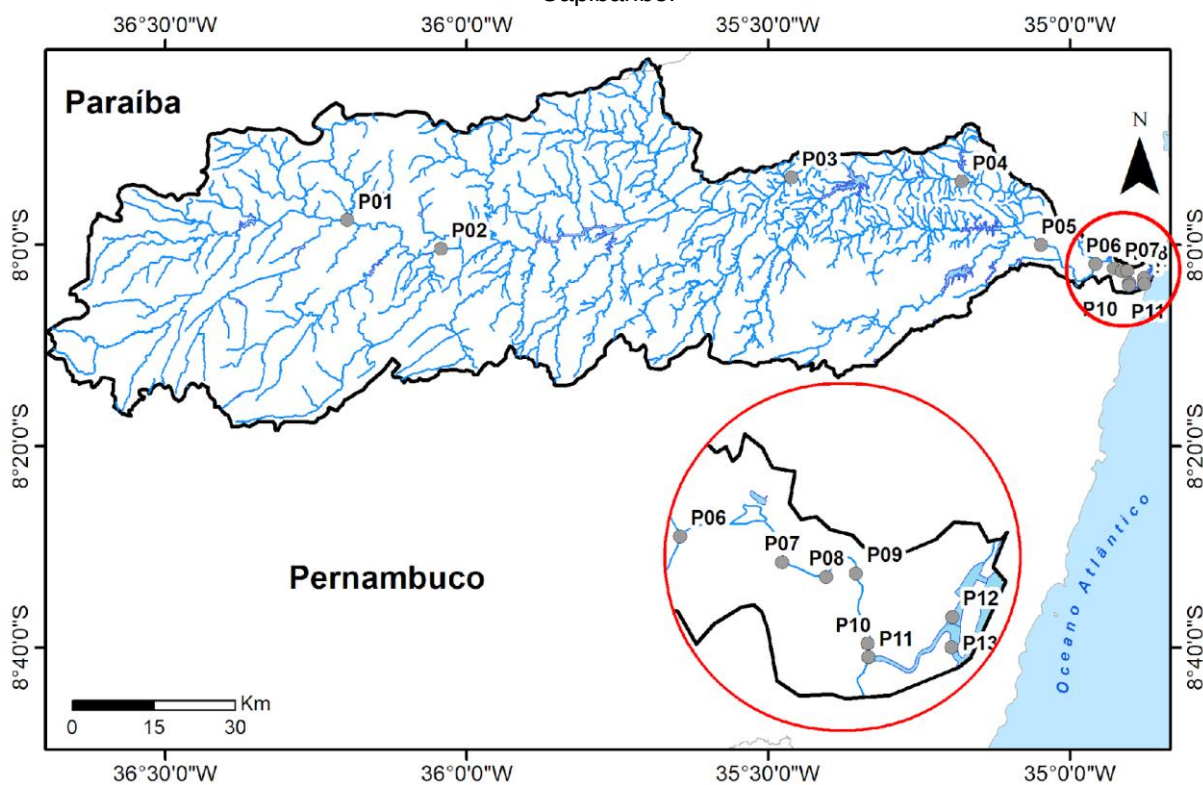
Fonte: O autor (2021).

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de monitoramento.

Pontos de Coleta	Localidades	Longitude	Latitude
P01	Santa Cruz do Capibaribe	808876	9119257
P02	Toritama	825972	9113851
P03	Limoeiro	228561	9127306
P04	Paudalho	259759	9126754
P05	São Lourenço	274286	9115197
P06	Ponte Caxangá	284329	9111764
P07	Parque Caiara	287675	9110931
P08	Parque Santana	289109	9110454
P09	Parque Baobá	290099	9110570
P10	Rampa do Sport	290485	9108268
P11	Ponte Ligação com Pina	290521	9107825
P12	Cais da Aurora	293265	9109156
P13	Ponte Maurício de Nassau	293245	9108161

Fonte: O autor (2021).

Figura 12 - Localização dos pontos de monitoramento ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

O ponto P01 foi coletado na localidade de Santa Cruz do Capibaribe, representando o alto curso do rio Capibaribe. O acesso ao ponto de coleta se dá pela esquerda da Av. Prefeito Teófanos Ferraz. Na região verifica-se o lançamento de efluente, presença de resíduos sólidos e a água apresenta coloração esverdeada, sugerindo processo de eutrofização devido ao aumento de nutrientes causado pelo lançamento do esgoto (Figura 13).

Figura 13 – (A) Local de amostragem; (B) Trecho do rio Capibaribe indicando processo de eutrofização; (C) Lançamento de efluentes.



Fonte: O autor (2021).

O ponto P02 está localizado na cidade de Toritama (região conhecida como um dos principais polos de confecção de roupa jeans do estado de Pernambuco), no sítio Jaqueline, e seu acesso se dá pela Rua José Eraldo da Silva. Neste local, existe a presença de animais pastando, há presença de lavanderias de confecção

de roupas e o lançamento de efluentes de tonalidade azul diretamente no corpo hídrico do rio Capibaribe (Figura 14).

Figura 14 – (A) Local de coleta dos sedimentos superficiais e água com coloração azul; (B) Visão geral do local de coleta e presença de rochas metamórficas (Gnaiss).



Fonte: O autor (2021).

O ponto P03 está localizado na cidade de Limoeiro, próximo de uma ponte, na Av. Capibaribe. Neste local há residências, animais pastando, atividades de pesca e banho pela população local (Figura 15).

Figura 15 – (A) Ponto de coleta dos sedimentos superficiais. (B) Local de amostragem do ponto P03 inserido no médio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

O ponto de coleta P04 está inserido na cidade de Paudalho, próximo da Praça Espírito Santo. No local há lançamento de efluentes domésticos e animais pastando (Figura 16).

Figura 16 – Visão geral do ponto de coleta P04.



Fonte: O autor (2021).

O ponto P05 está inserido na cidade de São Lourenço da Mata, próximo de um campo de futebol. Neste local existe a presença de animais pastando, resíduos sólidos, bem como atividade de pesca e banho pela população local (Figura 17).

Figura 17 – Local de coleta do ponto P05.



Fonte: O autor (2021).

O ponto P06 está localizado próximo da ponte da Av. Caxangá. Neste ponto há residências e vegetação do tipo de mangue (Figura 18).

Figura 18 – Ponto de coleta de sedimentos superficiais.



Fonte: O autor (2021).

Os pontos P07 e P08 estão localizados, respectivamente, no Parque Caiara (Av. Maurício de Nassau) e Parque Santana (Rua Jorge Gomes de Sá), inseridos na cidade do Recife. Nestes locais há presença de resíduos sólidos e vegetação de mangue (Figura 19).

Figura 19 – Local de coleta no ponto de coleta P07 (A) e P08 (B).



Fonte: O autor (2021).

O ponto P09 foi coletado na margem do Parque Baobá, cidade do Recife. Nesta região encontra-se a vegetação do tipo de mangue e há presença de lançamento de efluentes dos diversos prédios encontrados nesta área (Figura 20).

Figura 20 – (A) Ponto de coleta de sedimentos superficiais. (B) Visão geral do parque Baobá, vegetação de mangue e ao fundo a presença de prédios.



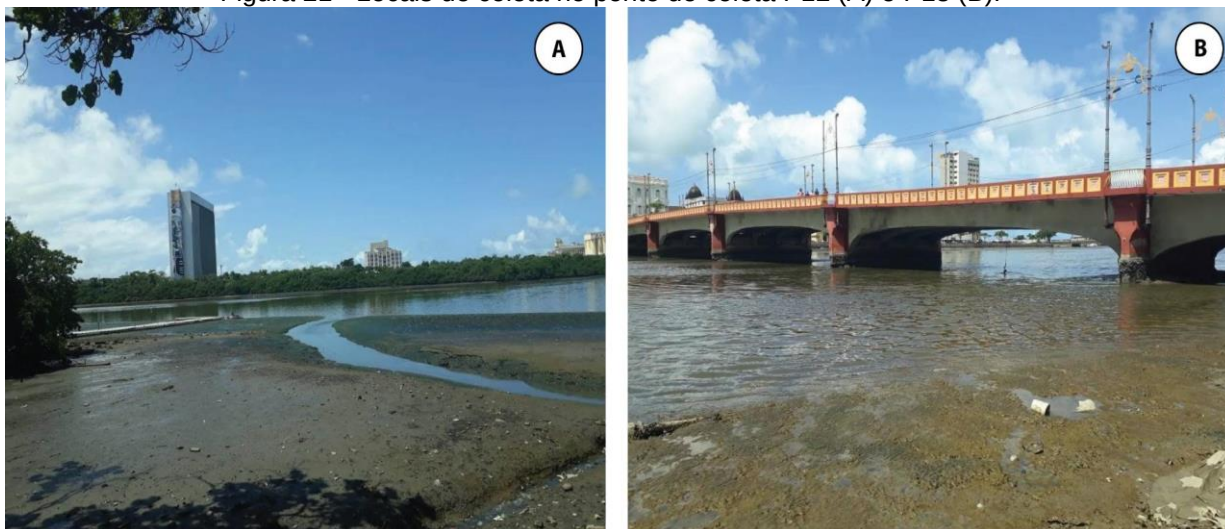
Fonte: O autor (2021).

Os pontos de coleta P10 e P11 estão localizados próximos do estádio do Sport, enquanto o P11 está próximo da ponte com conexão com a bacia hidrográfica

do rio Pina. Nesta região existe a presença de lançamento de efluentes e resíduos sólidos, além da vegetação típica de mangue.

Os pontos P12 e P13 estão localizados, respectivamente, no Cais da Aurora (Rua da Aurora) e na Ponte Maurício de Nassau (Rua Maurício de Nassau) inseridos no centro da cidade do Recife. Nestes locais há presença de resíduos sólidos e lançamento de efluentes (Figura 21).

Figura 21 - Locais de coleta no ponto de coleta P12 (A) e P13 (B).



Fonte: O autor (2021).

2.2.1 Análise físico-química da água

As amostras de água foram analisadas no mesmo local onde foram coletadas as amostras de sedimento superficial. A água foi armazenada em um recipiente de vidro, devidamente higienizado, onde se determinou o pH, Eh, temperatura (T), condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (TDS) (Figura 22).

Posteriormente a concentração da salinidade foi obtida de forma indireta como proposto por Lewis (1982) com a seguinte equação:

$$S = 0.008 - 0.1692K^{1/2} + 25.3851K + 14.0941K^{3/2} - 7.0261K^2 + 2.7081K^{5/2}$$

Onde S representa o valor da salinidade, K a condutividade elétrica de uma amostra d'água à temperatura de 15 °C com pressão padrão de uma atmosfera (760 mm de Hg). A normalização da condutividade é adquirida mediante a equação:

$$K = \frac{\text{Condutividade Medida}}{53045,4}$$

O valor 53045,4 refere-se à condutividade da água do mar padrão em temperatura de 15 °C. Quando a temperatura dos corpos hídricos é diferente de 15 °C, as variações devem ser consideradas, refletindo na seguinte equação:

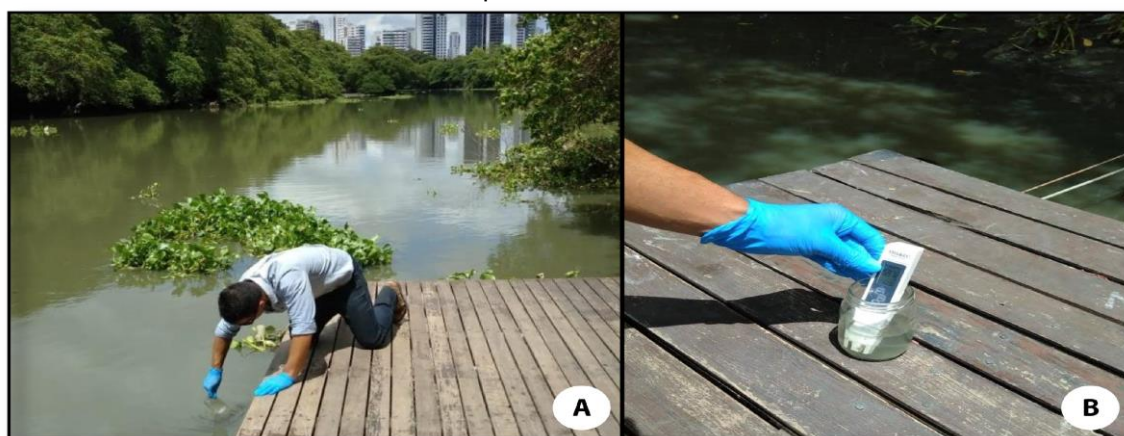
$$\Delta S = \left(\frac{T - 15}{1 + 0.0162(T - 15)} \right) (0.0005 - 0.0056K^{1/2} - 0.0066K - 0.0375K^{3/2} + 0.0636K^2 - 0.0144K^{5/2})$$

T temperatura da água em graus Celsius.

Para medir a salinidade de um corpo hídrico tendo coeficiente de temperatura compensado, a equação ficará da seguinte forma:

$$S = 0.008 - 0.1692K^{1/2} + 25.3851K + 14.0941K^{3/2} - 7.0261K^2 + 2.7081K^{5/2} + \Delta S$$

Figura 22 - Análise físico-química da água. A) Coleta e armazenamento da água, B) Análise dos parâmetros.



Fonte: O autor (2021).

A identificação do pH das amostras de águas, utilizou-se um pHmetro do tipo de bolso da fabricante KETOTEK, modelo ATC, devidamente calibrado com as soluções padrões para os pH 4 e 7. Para determinação do Eh, foi usado o medidor do tipo de bolso da fabricante YIERYI, modelo ORP-2069, calibrado na solução de +229 mV. A medição da temperatura, condutividade elétrica e sólidos totais

dissolvidos foram realizadas pelo medidor de bolso da fabricante GAQQEE, modelo TDS & EC Meter, respectivamente para suas soluções de calibração (CE e TDS), 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 547 mg/L. Além da devida calibração dos medidores, foi utilizado o medidor multiparâmetro de bancada, da marca HACH, modelo HQ40d, para a comparação e confirmação dos valores obtidos.

2.3 ATIVIDADES DE LABORATÓRIO

A seguir, será apresentado as atividades realizadas em laboratório.

2.3.1 Secagem das amostras de sedimentos

As amostras foram retiradas do congelador e deixadas descongelar. Após este procedimento, as amostras foram colocadas para secar em bandejas plásticas em temperatura ambiente. Para a uniformização da secagem, em determinados momentos, as amostras eram agitadas e reviradas, levando em torno de 20 dias para a secagem total. Posteriormente as amostras foram destorroadas, triadas (para retiradas de fragmentos indesejados), quarteadas e foram separadas porções com 100 g para análise granulométrica, matéria orgânica, carbonato de cálcio, espectroscopia de reflectância e análise dos elementos químicos.

2.3.2 Determinação granulométrica

A caracterização granulométrica foi realizada no laboratório de Geologia e Geofísica Marinha (LGGM) da Universidade Federal de Pernambuco. A análise consistiu no peneiramento a seco da alíquota de 100 g das amostras de sedimentos, em agitador automático durante 10 minutos. Utilizou-se peneiras de latão com malhas que separavam os sedimentos nas respectivas granulometrias: cascalho (> 2 mm), areia muito grossa (1 mm), areia grossa (0,5 mm), areia média (0,250 mm), areia fina (0,125 mm), areia muito fina (0,063 mm), silte e argila ($< 0,063$ mm) (WENTWORTH,1922). Procedendo à pesagem do material retido em cada peneira, onde a porção com maior massa sugere a predominância granulométrica do sedimento amostrado.

2.3.3 Análise por fluorescência de Raios-X

A análise por espectrometria de fluorescência de Raios-X (FRX) fundamenta-se na excitação da amostra por um feixe primário de radiação eletromagnética proveniente de um tubo de Raios-X. Os elétrons dos elementos químicos irradiados, ao absorver tal energia, sofrem transições quânticas para camadas eletrônicas mais externas e posterior decaimento para o seu estado quântico inicial. Este último fator é acompanhado pela emissão dos Raios-X secundários, que são detectados e analisados como espectros. A radiação fluorescente é utilizada para a identificação e estimativa das concentrações dos elementos químicos nas amostras (SENA, 2008; ZAMBELLO, 2001).

A FRX possui diversas vantagens como método analítico, dentre eles: análise multielementar, sequencial e não destrutiva, com aplicação analítica para amostras sólidas, líquidas e material particulado, dispensando pré-tratamentos (CANTERAS, 2010). A FRX permite a identificação da maioria dos elementos químicos (teor total), com exceção dos mais leves. Frequentemente a técnica é utilizada para análises elementares semiquantitativas e quantitativas, podendo ser empregada para a identificação qualitativa de elementos químicos com número atômico maior que do oxigênio (8) (SKOOG et al., 2017).

A análise elementar semiquantitativa foi executada no Laboratório do Núcleo de Estudos em Granitos e Isótopos Estáveis (NEG-LABISE), da Universidade Federal de Pernambuco. Utilizou-se espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de ondas (WD-FRX), modelo ZSX Primus II, da fabricante Rigaku, cujo sistema apresenta sete cristais analisadores e tubo de Raios-X com ânodo de Ródio (Rh).

O equipamento utilizou Parâmetros Fundamentais (PF) para realizar a análise semiquantitativa, em substituição ao método da curva de calibração, devido à ausência de padrões específicos para sedimentos. Esse método busca determinar as concentrações dos elementos presentes como função das intensidades características, que são calculadas teoricamente. (ZUCCHI; NASCIMENTO, 1995).

A lei de Bragg da radiação eletromagnética pode ser caracterizada através da seguinte equação (JENKINS et al., 1981):

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Onde λ é o comprimento de onda dos Raios-X difratados (nm); d é a distância interplanar do cristal difrator (nm); θ é o ângulo entre a direção do feixe de Raios-X incidente e a superfície do cristal ou ângulo de incidência; n é um número inteiro ou ordem de difração (1, 2, 3..) (SKOOG et al., 2017).

2.3.4 Preparação das amostras para análise em FRX

O tratamento inicial das amostras foi realizado no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo (LGAP), onde 100g de cada amostra de sedimentos foram peneiradas. Com o intuito de evitar contaminação por material metálico, o instrumento utilizado possui constituição plástica. Realizou-se o procedimento manualmente utilizando malha referente à granulometria de argila e silte ($< 0,063$ mm).

A seguir, as amostras foram levadas ao Laboratório NEG-LABISE, onde aproximadamente 10g de cada material permaneceu uma hora em estufa, à temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, para eliminar resquícios de umidade. Após esse período, levaram-se as alíquotas ao dessecador, esfriando a vácuo. A seguir, prepararam-se pastilhas prensadas com 30 toneladas de força, em cápsulas de alumínio, que foram analisadas posteriormente por FRX.

2.3.5 Determinação do teor de matéria orgânica e carbonato de cálcio

O teor da matéria orgânica e carbonato de cálcio foram obtidos a partir da diferença em peso seco (10 gramas), na fração granulométrica de finos ($< 63\text{ }\mu\text{m}$), antes e após ataque com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl) a 10%, respectivamente (SUGUIO, 1973).

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo (LGAP) da Universidade Federal de Pernambuco.

2.3.6 Espectroscopia de Reflectância

As medições de reflectância nas amostras de sedimentos, na granulometria $< 63\text{ }\mu\text{m}$, foram obtidas no Instituto Tecnológico Vale em Ouro Preto (MG). Os dados espectrais foram obtidos através do espectrorradiômetro ASD FieldSpec-4

High Resolution Next Generation. Este equipamento possui 2.151 canais, cujo alcance espectral vai do visível ao infravermelho próximo (VNIR) até o infravermelho de ondas curtas (SWIR), cobrindo um intervalo espectral entre 350 a 2.500 nm.

A espectroscopia de reflectância é um método rápido e não destrutivo para determinação dos materiais (KEMPER; SOMMER, 2002). Desta maneira, pode ser compreendida como o estudo da energia eletromagnética em função do comprimento de onda que foi emitido, refletido ou espalhado através de um sólido, líquido ou gás (CLARK, 1999).

Os materiais podem absorver e refletir comprimentos de ondas eletromagnéticas diferentes, o que indica a composição e conseqüentemente a identificação do material (CLARK, 1999). Desta forma, a posição (comprimento de onda), profundidade (intensidade da absorção) e largura, são influenciados pela estrutura atômica e composição química do material analisado (VAN DER MEER; DE JONG, 2006).

As feições espectrais de maior relevância na área do sensoriamento remoto encontram-se no intervalo de 450 a 2.500 nm, pois este intervalo é atribuído aos processos de transições eletrônicas e vibracionais moleculares que acontecem quando a energia eletromagnética é absorvida pelo material examinado (PONTUAL; MERRY; GAMSON, 2008).

A região do espectro eletromagnético visível e infravermelho próximo (VNIR), entre o comprimento de onda de 300 a 1.300 nm, são relacionados aos processos de transições eletrônicas nos íons de Fe (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Tais feições espectrais são encontradas nos minerais que possuam o ferro em sua composição, dentre eles, os mais facilmente reconhecidos são os óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), sulfatos (jarosita), carbonatos com ferro, olivinas, piroxênios e silicatos hidroxilados com ferro (clorita, biotita e epídoto) (PONTUAL; MERRY; GAMSON, 2008; HUNT, 1977). A análise da curva espectral da hematita apresenta uma típica feição de absorção do Fe^{3+} na faixa de 860 a 890 nm. Por sua vez, a goethita contém uma feição de absorção entre 910 a 940 nm (PONTUAL; MERRY; GAMSON, 2008; HUNT, 1977).

A região do infravermelho de ondas curtas (SWIR), entre o comprimento de onda 1.300 a 2.500 nm, são associados aos processos de vibrações moleculares que podem ser encontrados nas feições de absorção da água (1.400 e 1.900 nm), hidroxila (1.400 nm) e entre as ligações de Al-OH (2160 a 2228 nm), Mg-OH (2.300

a 2.370 nm) e Fe-OH (2.230 a 2.295 nm). Tais moléculas são frequentemente encontradas nos argilominerais, silicatos hidroxilados (epídoto e anfibólio), minerais com amônia, carbonatos e sulfatos (alunita, jarosita e gipsita) (PONTUAL; MERRY; GAMSON, 2008; HUNT, 1977).

2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os cálculos de correlação e análise de componentes principais foram realizados através do *software* estatístico livre R (versão 4.0.3) (R Team, 2020). A seguir, será descrito os métodos estatísticos que foram utilizados nesta pesquisa.

2.4.1 Coeficiente de correlação de Pearson

A correlação de Pearson (r) é uma medida de associação linear entre variáveis quantitativas, sendo uma medida da variância entre duas variáveis (FILHO; JÚNIOR, 2009). O coeficiente de correlação varia de -1 a 1, sendo o sinal um indicador da direção da correlação (negativa ou positiva) e o valor da correlação indica a força entre as variáveis, ou seja, quanto mais próximo de 1 mais forte será a relação linear e quanto mais perto de 0 indica que não há associação linear entre as variáveis (ANSCOMBE, 1973). De acordo com Callegari-Jacques (2009), os intervalos de correlação podem ser classificados mediante os dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação para os valores do coeficiente de correlação de Pearson.

Coeficiente de Correlação	Classificação
$r = 0$	Nula
$0 < r \leq 0,3 $	Fraca
$ 0,3 < r \leq 0,6 $	Moderada
$ 0,6 < r \leq 0,9 $	Forte
$ 0,9 < r < 1 $	Muito Forte
$r = 1$	Perfeita

Fonte: Callegari-Jacques (2009).

2.4.2 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é um método estatístico multivariado com a finalidade de representar os dados contidos em um quadro de indivíduos-variáveis numéricas, sendo p variáveis serão relacionadas com n indivíduos. O método consiste em modificar um grupo de variáveis originais em outro grupo de variáveis, porém com número de variáveis reduzidas, onde representam uma grande parte das variáveis contidas no grupo original e são nomeadas de componentes principais (VICINI, 2005).

Os componentes principais indicam características importantes, pois cada componente é uma combinação linear de todas as variáveis contidas no grupo original, são independentes entre si e retém o máximo de informações pertencentes aos dados (VARELLA, 2008).

2.5 MÉTODOS PARA ESTIMAR O IMPACTO DOS METAIS PESADOS NO AMBIENTE

Como uma forma de quantificar e entender o impacto que os metais pesados causam no ambiente, alguns métodos foram desenvolvidos. A seguir, será descrito os métodos que são utilizados nesta pesquisa.

2.5.1 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é uma aproximação para diferenciar se a origem dos metais é proveniente de atividades antrópicas ou geogênica, bem como um indicativo da concentração do metal contaminante está enriquecido ou não com relação ao *Background*. Há dois tipos de valores de *Background* que podem ser usados: a média dos valores crustais e a média dos valores dos folhelhos (KRAUSKOPF, 1979; TAYLOR, 1964; TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961). Contudo, Abraham e Parker (2008) propõem que o uso da média dos valores do folhelho é mais convincente que o uso dos valores da crosta como elemento normalizador em sedimentos, devido ao folhelho apresentar uma similaridade textural e mineralógica. Além disso, há outra desvantagem no uso dos valores médios da crosta como *Background*, pois os valores representam uma concentração total e isso dificulta

uma comparação com a concentração de sedimentos de fração fina. Sendo assim, o uso dos valores médios para folhelhos continentais para *Background* traz uma melhor representatividade, pois os mesmos são naturalmente ricos em grãos finos.

O método de normalização no conteúdo de metais pesados é em relação a uma amostra com determinado metal, como ferro (Fe) ou alumínio (Al) (DIN, 1992). Segundo os autores, Thomas & Meybeck (1996); DIN, 1992), propõem a normalização pelo alumínio, pois se encontra inerte nos sistemas aquáticos e principalmente por estar associado com argilominerais. O fator de enriquecimento pode ser definido como (SINEX; WRIGHT, 1988):

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{amostra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{background}}$$

Onde:

$Me_{amostra}$ = concentração do metal analisado

$Al_{amostra}$ = concentração de Al na amostra

$Me_{background}$ = valor de referência do metal analisado

$Al_{background}$ = valor de referência do Al

A tabela 3 apresenta os intervalos de valores para a classificação de sedimentos mediante o fator de enriquecimento.

Tabela 3 - Classificação dos sedimentos pelo fator de enriquecimento.

Classes	Qualidade dos sedimentos
FE < 1	Não enriquecido
$1 \leq FE < 3$	Baixo enriquecimento
$3 \leq FE < 5$	Moderadamente enriquecido
$5 \leq FE < 10$	Enriquecimento moderadamente severo
$10 \leq FE < 25$	Enriquecimento severo
$25 \leq FE < 50$	Enriquecimento muito severo
FE > 50	Enriquecimento extremamente severo

Fonte: Birch (2003).

De acordo com Szefer et al. (1999) valores de FE menor que 1 sugerem que o metal seja de origem geogênica, enquanto FE maior que 1 indica uma fonte antrópica pode ser um importante contribuidor.

2.5.2 Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação (I_{GEO}) é utilizado como um indicador de poluição por metais em solos e na fração de sedimentos (PANDEY et al., 2019). O I_{GEO} pode ser determinado pela seguinte fórmula (MÜLLER, 1979):

$$I_{GEO} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5B_n}\right)$$

Onde:

C_n = concentração medida do metal “n” no sedimento;

B_n = concentração do Background geoquímico do metal “n”;

1,5 = fator utilizado para reduzir prováveis variações do Background devido a diferenças litológicas.

A tabela 4 apresenta os valores para a classificação de sedimentos mediante o índice de geoacumulação.

Tabela 4 - Classificação dos sedimentos pelo índice de geoacumulação.

Classes	Qualidade dos sedimentos
$I_{GEO} \leq 0$	Não poluído
$0 < I_{GEO} < 1$	Não poluído a moderadamente poluído
$1 \leq I_{GEO} < 2$	Moderadamente poluído
$2 \leq I_{GEO} < 3$	Moderadamente a fortemente poluído
$3 \leq I_{GEO} < 4$	Fortemente poluído
$4 \leq I_{GEO} < 5$	Fortemente a extremamente poluído
$I_{GEO} \geq 5$	Extremamente poluído

Fonte: Abraham e Parker (2008).

2.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL

Para a caracterização da qualidade ambiental da água e sedimentos do rio Capibaribe realizou-se a comparação dos valores encontrados nos pontos analisados com as legislações pertinentes.

Os dados das análises físico-químicas da água foram comparados com a Resolução CONAMA n° 357/2005 que classifica os corpos d'água e possui orientações ambientais para seu enquadramento, assim como determina condições e padrões de lançamento de efluentes.

Quanto à análise de metais, o Brasil não dispõe de critérios próprios na legislação para classificação da qualidade de sedimentos. Contudo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente por meio da Resolução n° 454/2012 que determina as diretrizes para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional e outros fins, utiliza alguns valores orientadores (canadense, norte-americana e europeia) para verificar a qualidade sedimentar (CONAMA, 2012). Dessa maneira, para esta pesquisa, foram utilizados os valores de referência da Agência Americana de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). É importante salientar que esses parâmetros orientadores foram obtidos através da extração total dos elementos químicos em amostras completas (fração total), enquanto para este estudo foram analisados apenas a fração granulométrica fina ($< 63 \mu\text{m}$) e dispensando pré-tratamentos. Contudo, torna-se interessante a comparação e avaliação geral das concentrações obtidas, pois caso alguma concentração ultrapasse os valores de referência, por sugerir o estado de vulnerabilidade ambiental, risco para a biota e saúde dos seres humanos (ARRUDA, 2010).

A legislação proposta pela agência americana fundamenta-se em dois limites sobre a qualidade sedimentar, o ERL (*effects range low*), intervalo de efeito baixo, e o ERM (*effects range median*), intervalo de efeito médio, (USEPA, 1998). Dessa maneira, tais limites indicam três possíveis graus de risco: (i) concentrações abaixo de ERL sugerem que efeitos adversos raramente acontecem (baixo risco ecotoxicológico); (ii) concentrações entre ERL e ERM sugerem possível risco ecotoxicológico; (iii) concentrações acima de ERM indicam efeitos adversos frequentemente encontrados (LONG et al., 1995).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as discussões referentes a qualidade ambiental do rio Capibaribe. Os resultados consistem em uma análise quantitativa dos parâmetros físico-químicos, determinação granulométrica, matéria orgânica, carbonato de cálcio, caracterização mineral, índices da qualidade ambiental, distribuição dos metais pesados e análises estatísticas.

3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

A análise dos parâmetros físico-químicos do rio Capibaribe são descritos a seguir.

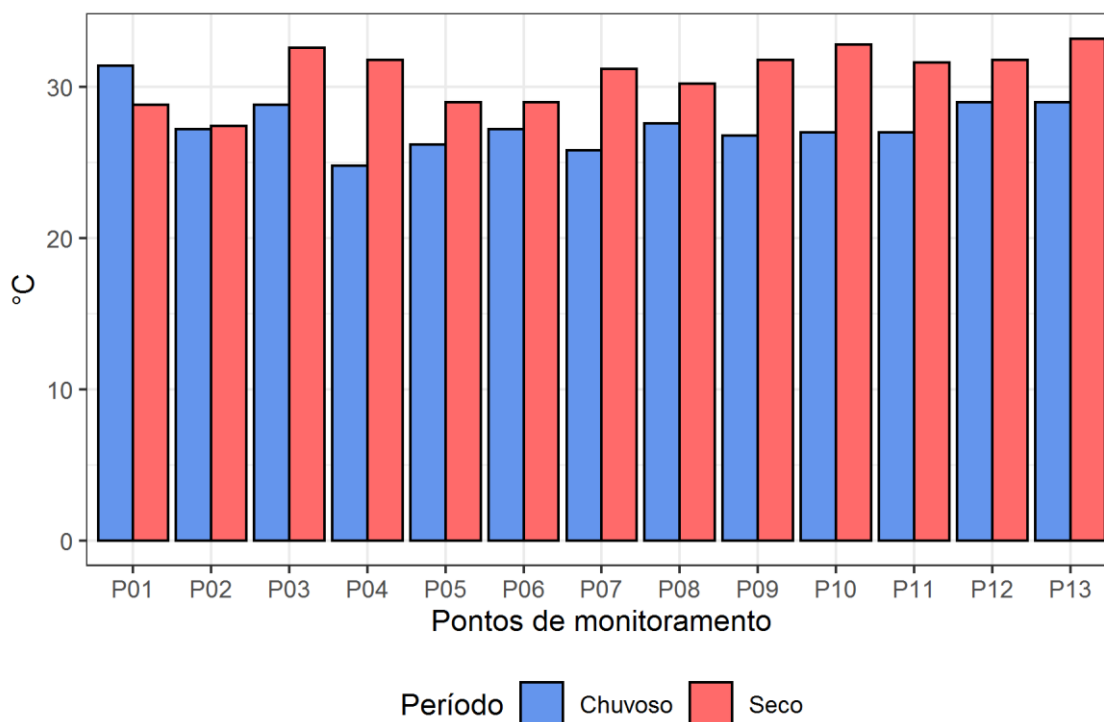
3.1.1 Temperatura

Para o período chuvoso, a temperatura da água varia entre 24,8 °C (P04) a 31,4 °C (P01) com média de 27,2 °C. Ao longo do período seco houve o aumento da temperatura em todos os pontos analisados, exceto o ponto 1, com valores entre 27,4 °C (P02) a 33,2 °C (P13) com média de 31,6 °C. A variação na temperatura da água indica a influência da precipitação e o maior fluxo de águas ao decorrer do período chuvoso, que contribui com a diminuição da temperatura da água quando comparado com o período seco (Figura 23). Resultados semelhantes foram encontrados pela CPRH (2018) ao longo do rio Capibaribe (temperatura entre 22 °C a 31 °C) e por Silva (2004) em seu estudo no estuário do rio Capibaribe, percebendo um ciclo sazonal bem definido, com menores valores (25 °C) no período chuvoso e maiores valores no período seco (32 °C).

A Resolução CONAMA n° 357/2005 não caracteriza o limite de temperatura para águas, porém alterações na temperatura da água podem ser causadas por processos naturais (energia solar) ou mediante fontes antrópicas (despejos industriais ou águas de resfriamento de máquinas). A temperatura influencia diretamente nas características físicas, químicas e biológicas da água, como solubilidade do oxigênio, taxas de reação química e toxicidade, atividade microbiana e metabólica dos organismos, bem como no comportamento físico-químico da água, como densidade, viscosidade, evaporação e principalmente a diminuição da

concentração de oxigênio dissolvido na água (BRASIL, 2014; CETESB, 2015; DALLAS; DAY, 2004).

Figura 23 - Variação de temperatura nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.1.2 Análise do potencial Hidrogeniônico (pH)

Os resultados adquiridos da análise de pH indicam característica alcalina, valores entre 7,2 (P11) a 8,2 (P01) referentes ao período chuvoso, levando a uma média de 7,6. Em relação ao período seco, o pH variou entre 7,2 (P09) a 8,3 (P03), refletindo a uma média de 7,7 (Figura 24). Segundo Silva (2004) tal comportamento alcalino foi observado em sua pesquisa, onde a autora encontra valores de pH 7,0 a 8,07 para a região estuarina do rio Capibaribe. De acordo com Noronha et al., (2012) o estuário Timbó apresentou valores de pH entre 7,4 a 9. O pH da água influencia diretamente a solubilidade dos íons metálicos no meio ambiente, bem como sua associação a fases sólidas ou dissolvidas, respectivamente, em sedimentos e carbono orgânico dissolvido, refletindo na disponibilidade e absorção de metais pesados em organismos (DIXIT et al., 2013).

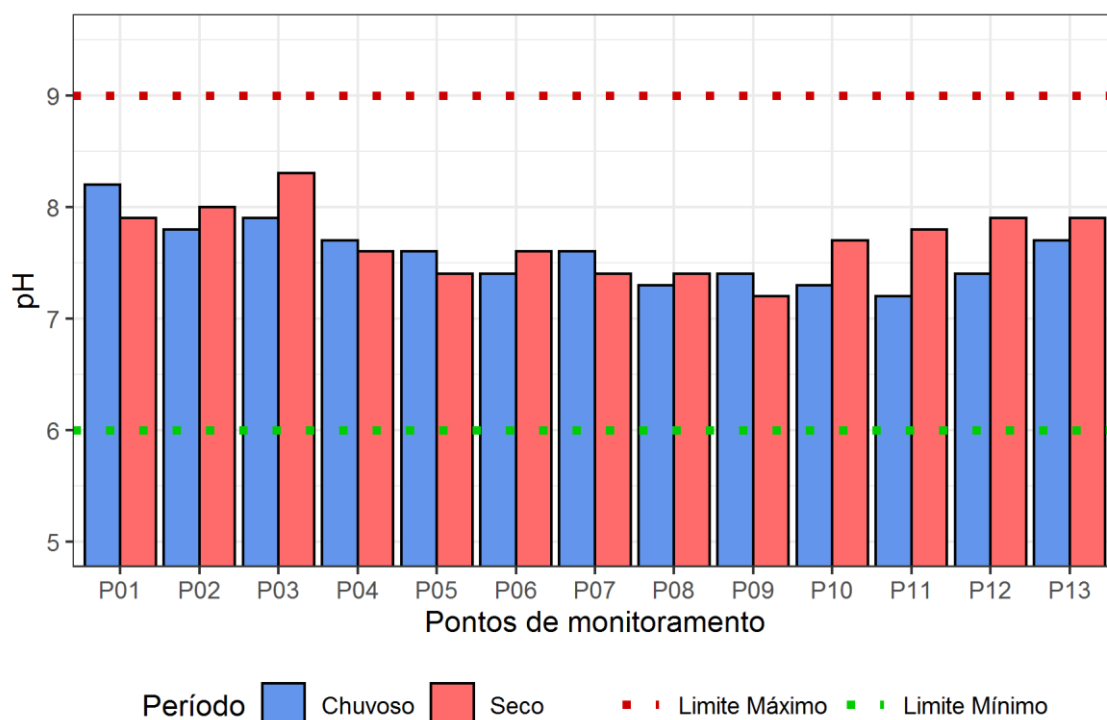
Os valores de pH encontrados na área de estudo refletem um ambiente alcalino e sugere que este parâmetro possui baixo potencial em favorecer a

mobilidade dos metais pesados, tendendo em aprisioná-los em sedimentos, porém sendo capaz de alterar a toxicidade dos elementos químicos de uma forma para outra (FERNANDES; EGLER; CESAR, 2008; MORRISON et al., 2001; NORONHA; SILVA; DUARTE, 2011). A alcalinidade da água sugere a capacidade do meio aquoso em neutralizar ácidos, tal capacidade depende de compostos carbonatos, bicarbonatos e mais raramente pela presença de hidróxidos que geralmente ocorre em águas com pH maior que 10 (ESTEVES, 2011).

Normalmente as águas doces apresentam um comportamento de um pH mais ácido, enquanto as águas salinas possuem um pH mais alcalino (Baptista neto et al., 2008). Contudo, para esta pesquisa não foi observado tal comportamento, nota-se que em regiões a montante do rio (P01 a P05) existe um comportamento mais alcalino e em direção ao estuário (P06 a P13) apontam valores de pH em torno da neutralidade à alcalino. Esta característica pode estar relacionada com atividades antrópicas (mediante o recebimento de esgoto industrial e doméstico), devido à presença de carbonatos, tendem a elevar o pH, enquanto a assimilação de dióxido de carbono (CO_2) por atividades fotossintéticas e a decomposição da matéria orgânica contribuem com a diminuição do pH nos corpos hídricos (FERNANDES; EGLER; CESAR, 2008; PEREIRA, 2004).

Segundo a resolução do CONAMA n° 357/2005, recomenda que o pH para águas doces e salobras estejam na faixa de 6 a 9. Para esta pesquisa, os valores de pH obtidos estão dentro dos limites sugeridos (CONAMA, 2005).

Figura 24 - Variação de pH das águas nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.1.3 Potencial de Oxirredução (Eh)

Os valores do potencial de oxirredução, no período chuvoso, variam de -171 mV (P01) a +231 mV (P06). Em relação ao período seco encontram-se valores entre -280 mV (P02) a +21 mV (P11) (Figura 25). A maioria dos pontos analisados o potencial oxirredução foram positivos, exceto os pontos P01 e P02 que estão localizados, respectivamente, nas cidades de Santa Cruz do Capibaribe e Toritama.

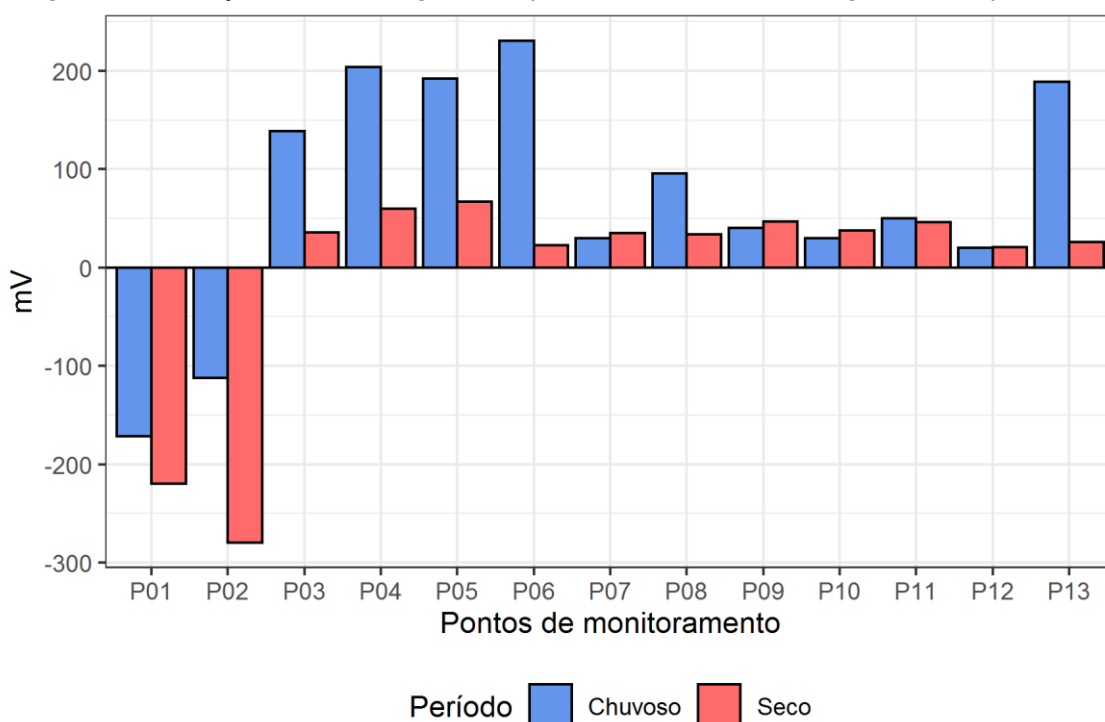
Normalmente as reações de oxidação e redução em ambiente aquático ocorrem devido à respiração microbiana, relacionado a reações de transferência de elétrons. Tais reações possuem como origem a oxidação microbiana de biomoléculas, compostos orgânicos e matéria orgânica (BLEAM, 2017).

Locais com alto teor de matéria orgânica, como estuários e regiões de mangue, o oxigênio presente é rapidamente consumido por microrganismos, refletindo em um ambiente com caráter redutor (MILAZZO et al., 2014; QUEIROZ; CELINO, 2008). Nesta pesquisa para a região estuarina (P06 a P13) não foram encontrados valores negativos, contudo valores moderadamente oxidantes. O comportamento do Eh, na região estuarina, possivelmente, está influenciado com o

efeito da subida do nível da maré, que contribui na elevação do oxigênio dissolvido na coluna d'água e consequentemente no aumento do Eh.

De acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005 não há limites exigidos para o potencial de oxirredução, porém Esteves (2011) refere-se que para águas naturais o valor de Eh varia de -500 mV a +700 mV. Os valores de Eh adquiridos encontram-se dentro dos limites propostos por Esteves (2011).

Figura 25 - Variação do Eh das águas nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.1.4 Sólidos totais dissolvidos

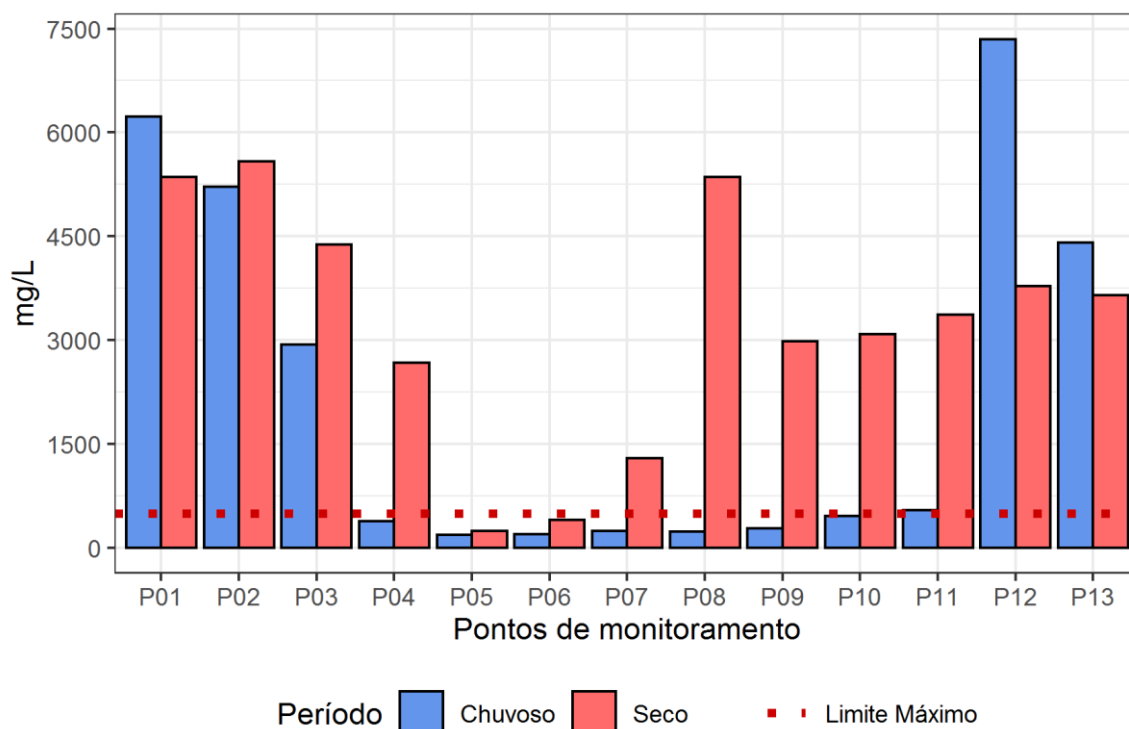
Os valores obtidos de sólidos totais dissolvidos (STD), no período chuvoso, variaram de 186 mg/L (P05) a 7.350 mg/L (P12). Em comparação ao período seco, os valores variam de 245 mg/L (P05) a 5.578 mg/L (P02) (Figura 26). O comportamento do STD, de forma geral, mostra-se diversificado nos pontos analisados, porém nota-se que os maiores valores foram obtidos no período chuvoso e em direção à jusante, o que pode indicar a influência marinha na área estuarina. Os elevados valores de STD podem ser influenciados pela hidrodinâmica, particularmente ao longo período chuvoso, e por efluentes liberados diretamente ao rio Capibaribe.

Os sólidos totais dissolvidos refletem a quantidade de sais inorgânicos, matéria orgânica e carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos e fosfatos (MISHRA; SAKSENA, 1991). A concentração elevada de STD indica a carga poluidora nos sistemas aquáticos, ocorrendo a degradação da qualidade da água. Valores elevados de STD podem ser tóxicos para a vida aquática mediante o aumento na salinidade ou alterações na composição da água, além de possuir sabor inferior e induzir reações adversas se ingeridas. Tais concentrações podem estar relacionadas com atividades como lixiviados agrícolas e descarga de resíduos domésticos (GEBREYOHANNES et al., 2015; PRABHAHAR; SALESHRANI; THARMARAJ, 2012).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005 sugere que a concentração de sólidos totais dissolvidos esteja na faixa de 500 mg/L para águas doces. Para esta pesquisa, os valores de STD referente aos pontos P04, P05, P06, P07, P08, P09 e P10, período chuvoso, estão dentro do limite proposto pela legislação brasileira.

Em relação ao período seco, unicamente os pontos P05 e P06 estão de acordo com o limite sugerido pelo CONAMA.

Figura 26 - Valores de sólidos totais dissolvidos nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.1.5 Condutividade elétrica

A análise de condutividade elétrica (CE), realizada nas águas do rio Capibaribe, reflete valores entre 370 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P05) a 11.750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P01) para o período chuvoso. No período seco, os valores obtidos variam desde 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P05) a 10.700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (P01) (Figura 27).

O comportamento da condutividade mostra-se diversificado entre os pontos de coletas, nota-se que os pontos P04 a P11, no período chuvoso, apresenta baixos valores, quando comparados com os demais pontos. Percebe-se que a CE tende a diminuir de P01 a P04, e de P04 a P13 os valores de CE aumentam, o que pode sugerir a contribuição da ingressão marinha na região do estuário.

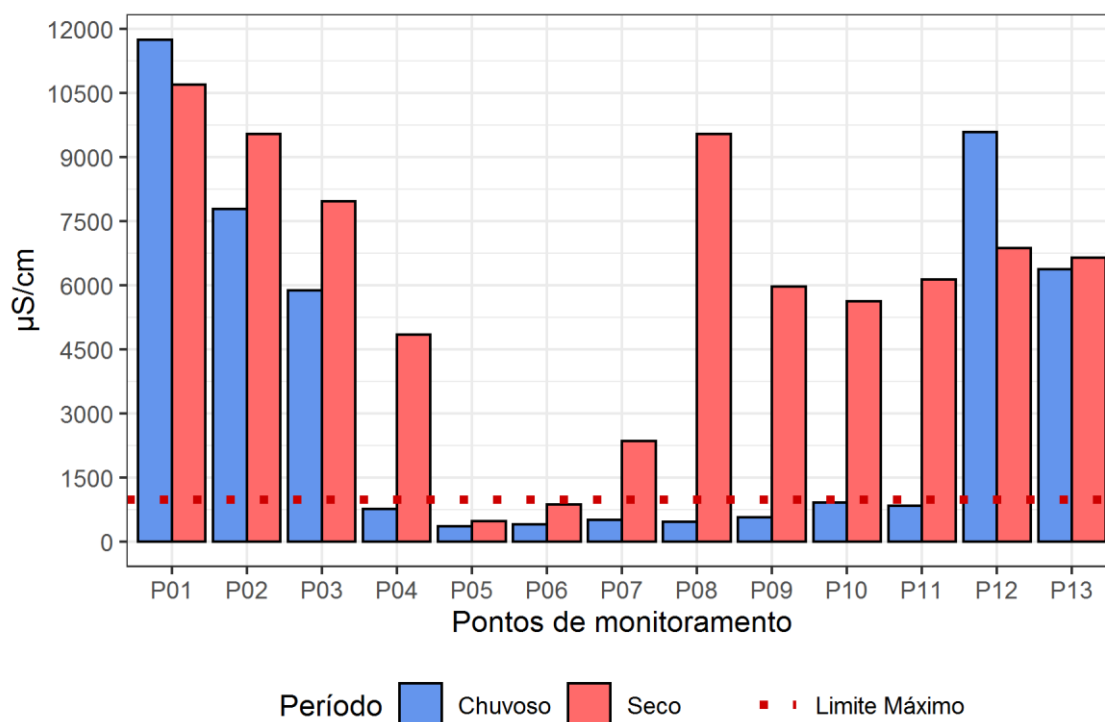
Os valores de condutividade mostram um comportamento diversificado, possivelmente tais pontos analisados refletem a grande quantidade de íons que podem ser originados do lançamento de esgotos, domésticos e industriais, bem como resíduos agrícolas, devido a compostos ricos em amônia, cálcio, fósforo e magnésio (CETESB, 2015; CPRH, 2010). Nota-se que no período chuvoso há diminuição da condutividade elétrica, exceto nos pontos 1 e 12, tal característica é esperado devido às chuvas provocarem maior diluição na carga poluidora existente nos trechos analisados do rio (CETESB, 2015).

De acordo com CPRH (2010) obteve valores de condutividade elétrica, em reservatório de águas, no município de Santa Cruz do Capibaribe, valores entre 462 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 1.152 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Altos valores de condutividade (2.591 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 12.922 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 19.546 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foram encontrados pelo CETESB (2015) em águas superficiais no estado de São Paulo indicando áreas fortemente poluídas.

A condutividade elétrica indica a concentração de íons na água, onde reflete a capacidade de conduzir corrente elétrica, revelando a quantidade de sais presentes na coluna d'água, além de ser uma medida indireta da presença de alguns contaminantes no ambiente aquático por efluentes (CETESB, 2009; NAZIR et al., 2015).

A legislação brasileira não dispõe de limite para este parâmetro, contudo valores acima de 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam águas impactadas (CHAPMAN, 1992).

Figura 27 - Valores de Condutividade elétrica nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.1.6 Salinidade

Os valores de salinidade, para o período chuvoso, variam de 0,17 ‰ (P5) a 5,86‰ (P1), enquanto no período seco valores entre 0,21 ‰ (P5) a 5,59 ‰ (P1). De acordo com a Resolução CONAMA n° 357/2005, define que águas doces apresentem teor de salinidade menor ou igual a 0,5 ‰, enquanto águas salobras possuem valores entre 0,5 ‰ a 30 ‰. Desta maneira, para este estudo, as águas do rio Capibaribe variam desde águas doces a salobras.

A salinidade apresenta menores valores no período chuvoso (exceto os pontos P01, P12 e P13), enquanto no período seco possui os maiores valores (Figura 28), tal comportamento pode sugerir a contribuição do aumento pluviométrico na diluição dos componentes presentes na coluna d'água.

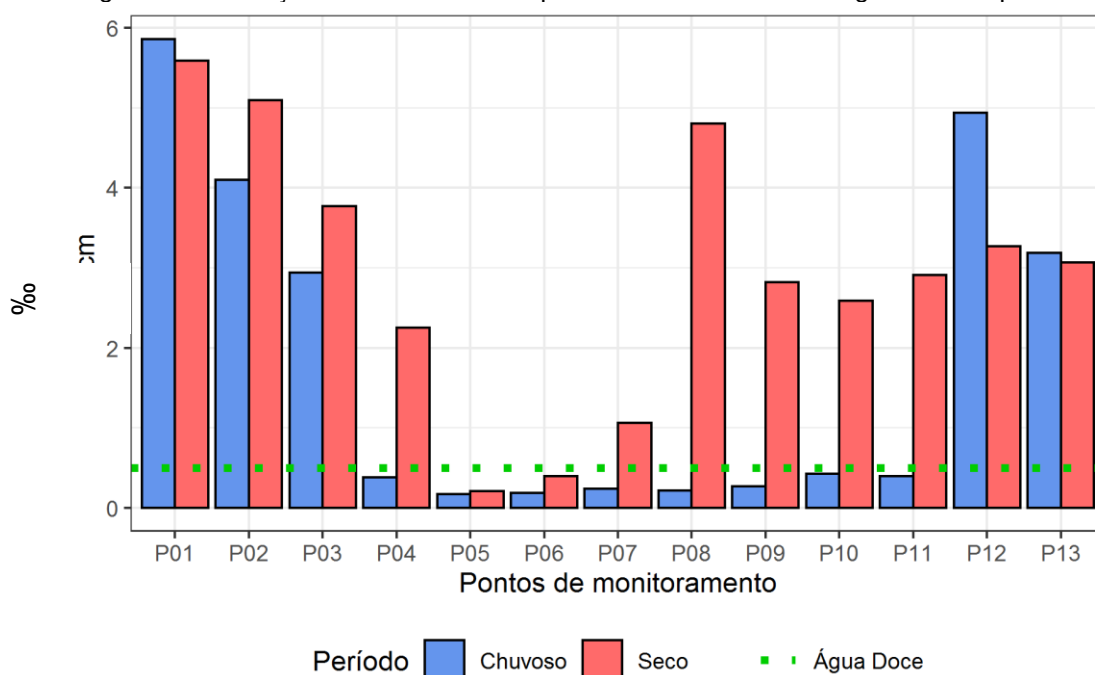
Resultados similares de salinidade (0,1‰ a 23,1‰) foram encontrados ao longo do rio Capibaribe, indicando águas doces a águas salobras (CPRH, 2010). De acordo com SILVA (2004) a área estuarina do rio Capibaribe apresenta valores de salinidade entre 0,5‰ a 10,7‰ durante as baixas marés, encontrando os maiores valores próximo à foz do estuário, influenciado diretamente pelas águas oceânicas.

A autora também observa o comportamento sazonal da salinidade, conseguindo maiores concentrações no período seco e menores valores no período chuvoso.

Frequentemente as águas em rios apresentam baixa salinidade, sendo caracterizadas como ambientes de águas doces (MASTER; FLACK; STEIN, 1998), entretanto, nesta pesquisa, foi observado que as águas do rio Capibaribe (na região mais a montante do rio, através dos pontos P01 a P03) possuem caráter salobro. Tal característica pode estar associada a dois fatores, adição de solutos (deposição atmosférica, intemperismo de rochas e minerais na região) e mediante atividade antrópica, como lixiviados agrícolas e desmatamento da vegetação nativa (HOGAN et al., 2007). A bacia hidrográfica do rio Capibaribe é composta principalmente por rochas cristalinas e em menor quantidade constituído por unidades sedimentares (SRH, 2010). Tais rochas são ricas em íons como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e/ou CO_3^{2-} (LIMA, 2015) e estes elementos quando lixiviados podem contribuir com a salinidade do corpo hídrico nos pontos amostrados.

Existem evidências que indicam que a salinidade das águas analisadas aponta para a interação química entre água e rocha resultando na liberação de íons. Tal hipótese encontra apoio nos relatórios hidrogeológicos da CPRM (CPRM, 2005a, 2005b, 2005c, 2005d, 2005e), onde se constata a alta salinidade das águas armazenadas nos aquíferos fissurais da região. Estas análises também apontam para a diminuição da salinidade das águas subterrâneas em direção à foz e antes da chegada propriamente no estuário do referido rio. As medições de STD e CE da água acompanham essa mesma tendência de diminuição, antes da entrada na porção estuarina. Possivelmente há um comportamento semelhante entre as rochas superficiais, ainda que mais alteradas devido aos processos intempéricos, que resulta no aumento das concentrações de sais dissolvidos, assim como ocorre em profundidade. Provavelmente os mais altos níveis de salinidade constatados podem estar relacionados a fatores geogênicos e antrópicos, devido ao grande impacto de indústrias e efluentes domésticos sobre as águas do rio Capibaribe, contrariando as tendências naturais de baixas salinidades dos rios. Analisando os pontos na região estuarina existem oscilações na salinidade, possivelmente tal comportamento é devido à combinação de águas doces e salgadas, sendo relacionadas com o fluxo e refluxo das marés, com as estações do ano e a vazão fluvial para os estuários (SILVA, 2004).

Figura 28 - Variação da salinidade nos pontos monitorados ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.2 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO COMO AUXÍLIO NA IDENTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

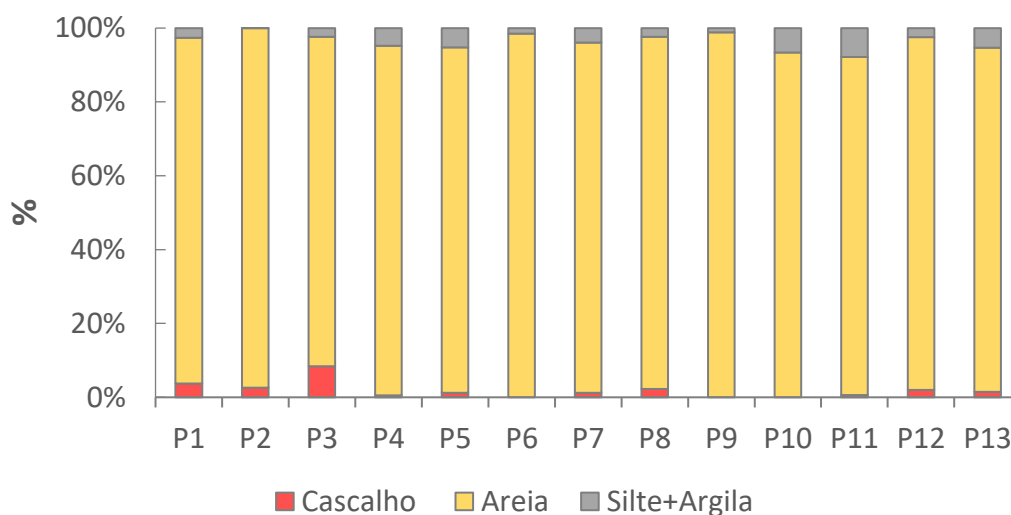
A seguir apresenta-se os resultados da granulometria e a distribuição da matéria orgânica e carbonato de cálcio ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

3.2.1 Análise Granulométrica

Mediante a análise granulométrica realizada na área de estudo, nos períodos chuvoso e seco, percebe-se que há o predomínio da fração arenosa. Em relação ao período chuvoso, os pontos analisados apresentam valores da fração de finos (silte e argila) variando de 0,02% (P02) a 7,87% (P11). A fração arenosa possui valores entre 88,14% (P08) a 98,85% (P09), enquanto a fração de cascalho apresenta porcentagens entre 0,0% (P06, P09 e P10) a 8,46% (P03) (Figura 29). Em relação à fração arenosa percebe-se que há um comportamento heterogêneo, sendo que há predomínio da granulometria areia muito grossa na maioria dos pontos observados (P04, P08, P10, P11, P12 e P13). Os pontos P01, P02, P03 e P09 mostram

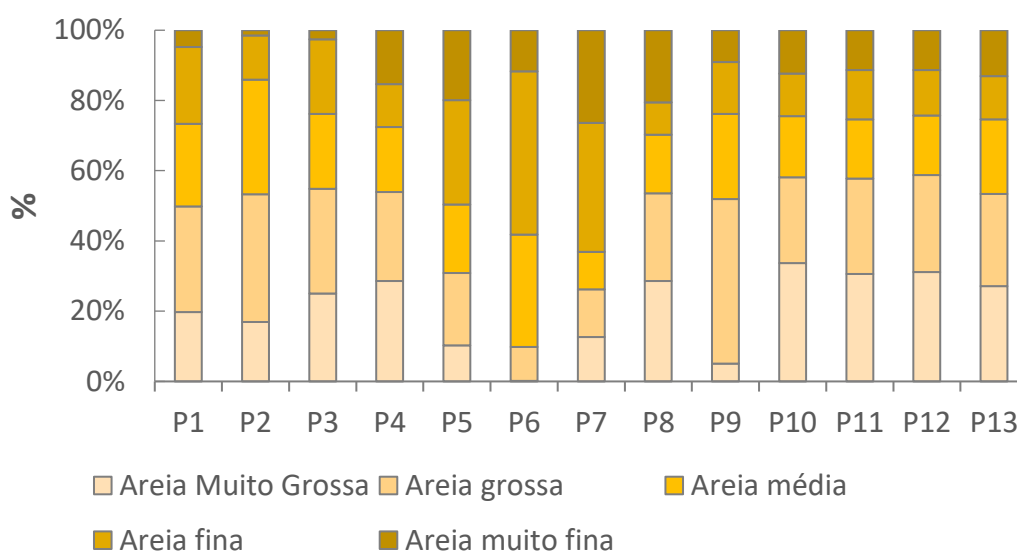
predomínio da fração areia grossa, enquanto os pontos P05, P06 e P07 apresentam predominância da fração areia fina (Figura 30).

Figura 29 - Análise granulométrica nos pontos monitorados, referente ao período chuvoso.



Fonte: O autor (2021).

Figura 30 - Classificação das amostras arenosas, referente ao período chuvoso.

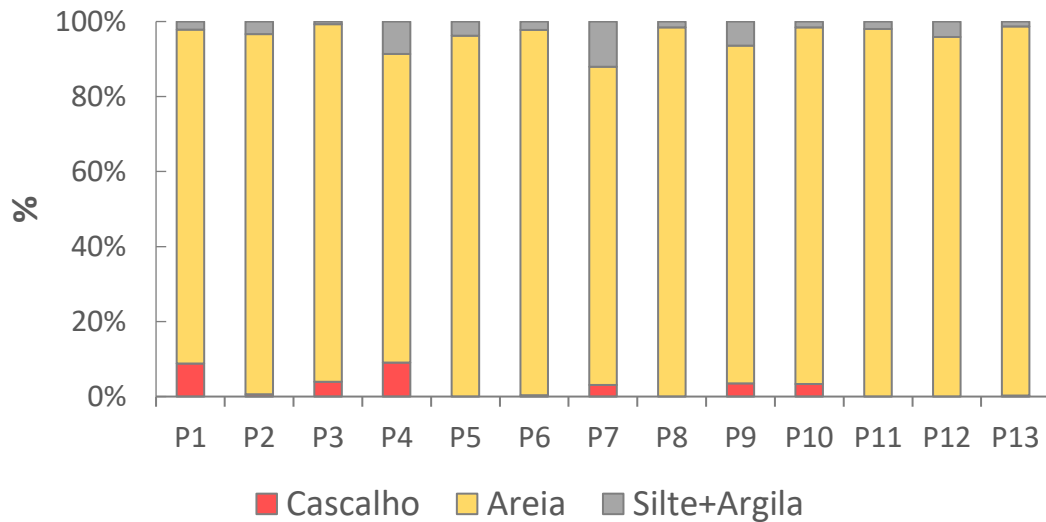


Fonte: O autor (2021).

No período seco, os pontos de monitoramento possuem a granulometria de finos variando entre 0,71% (P03) a 12,07% (P07). A fração arenosa possui valores entre 82,33% (P04) a 98,47% (P08), em relação à fração cascalho apresenta valores entre 0,0% (P05, P08, P11 e P12) a 9,04% (P04) (Figura 31). Semelhantemente ao período anterior, a fração arenosa apresenta comportamento diversificado nos pontos de coleta. Há o predomínio da fração areia grossa na maioria dos pontos

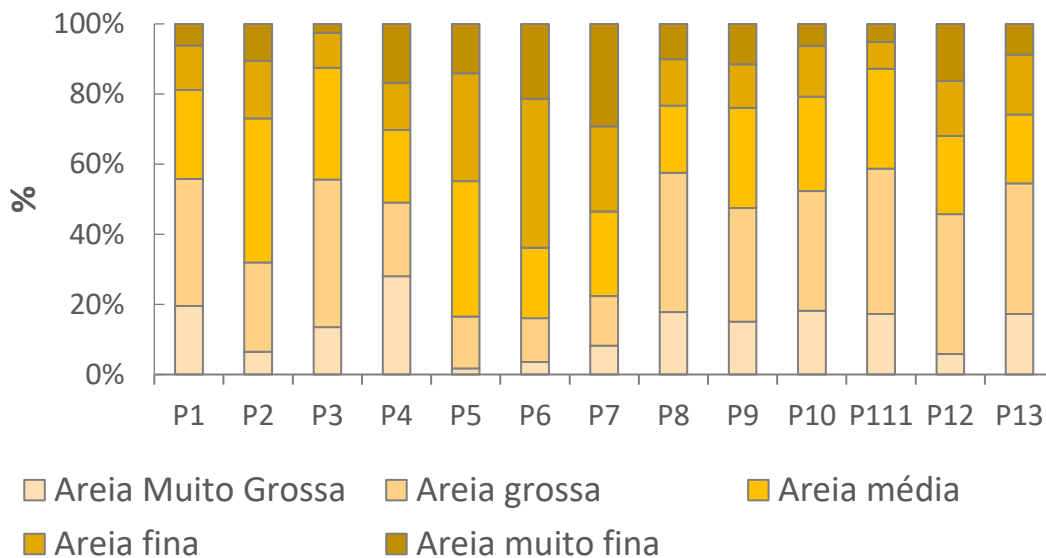
analisados (P01, P03, P08, P09, P10, P11, P12 e P13). Os pontos P02 e P05 possuem predomínio na fração areia média, o ponto P04 possui maior influência da área muito grossa, enquanto os pontos P06 e P07, respectivamente, possuem a predominância da granulometria areia fina e areia muito fina (Figura 32).

Figura 31 - Análise granulométrica nos pontos monitorados, referente ao período seco.



Fonte: O autor (2021).

Figura 32 - Classificação das amostras arenosas, referente ao período seco.

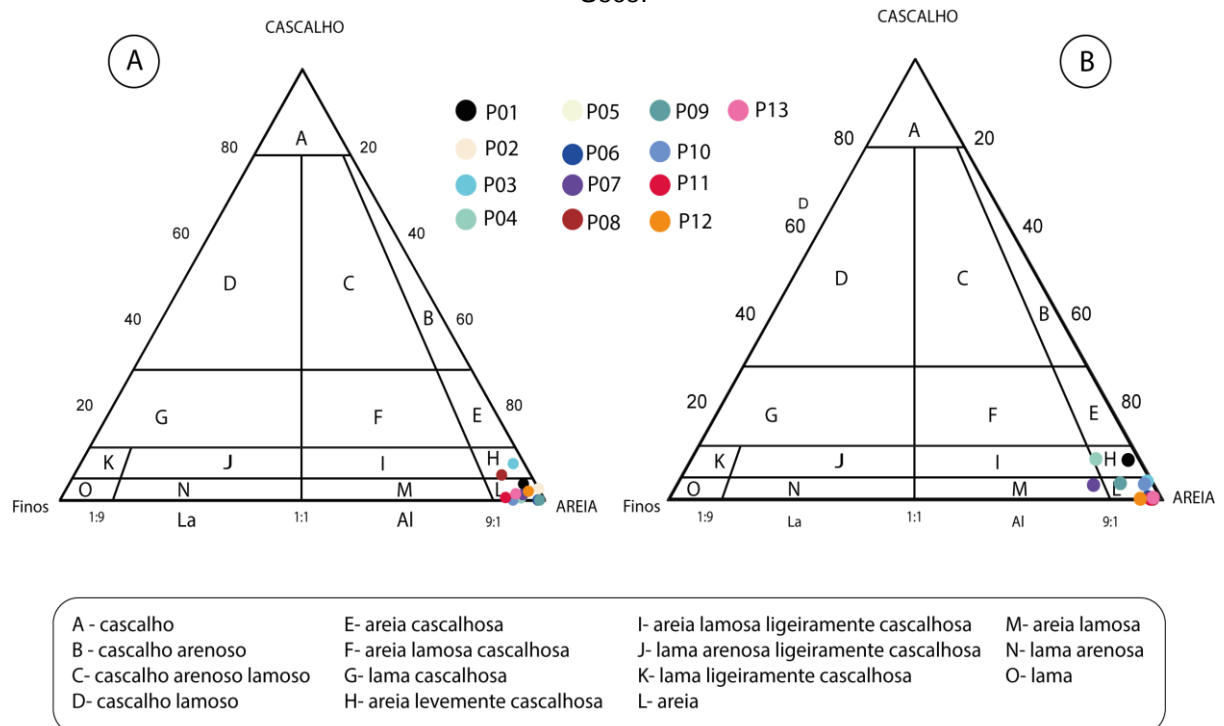


Fonte: O autor (2021).

Por meio da classificação proposta por Folk (1954) em que são utilizados os conteúdos das porcentagens de cascalho, areia e de finos ($< 63 \mu\text{m}$), compreende-se que no período chuvoso, os sedimentos superficiais coletados, a região a

montante do rio (P01 a P05) e sua região estuarina (P06 a P13) são compostos por sedimentos com textura predominantemente areia e em menor quantidade por areia levemente cascalhosa. Em relação ao período seco, a textura dos sedimentos na região a montante do rio Capibaribe é caracterizada essencialmente como areia a areia levemente cascalhosa, contudo a região a jusante do rio pode ser compreendida com sedimentos com textura variando de areia a areia lamosa (Figura 33).

Figura 33 – Textura dos sedimentos ao longo do rio Capibaribe. A) Período Chuvoso; B) Período Seco.



Fonte: O autor (2021).

As frações granulométricas que possuem maior adsorção de elementos químicos são os sedimentos finos ($< 63 \mu\text{m}$), porém apresentam-se em menor quantidade na área de estudo no período de coleta, evidenciando níveis diferentes de adsorção nos pontos coletados.

Segundo Brayner et al. (2003) os sedimentos superficiais de margens, para a região estuarina do rio Capibaribe, variam desde a granulometria cascalho a sedimentos finos ($< 63 \mu\text{m}$). As autoras justificam que esse comportamento é esperado devido à intensidade do fluxo da água nos locais amostrados, onde o predomínio da fração cascalho remete a ambiente com maior hidrodinâmica quando comparada com as frações areia e finos ($< 63 \mu\text{m}$).

A menor hidrodinâmica e vazão fluvial, normalmente observados no período seco, influenciados pelos baixos índices pluviométricos, favorecem o processo de intrusão das águas marinhas em ambientes estuarinos. Desta forma, os locais próximos da foz de estuários tendem a apresentar sedimentos com granulometria maior (SCHETTINI et al., 2016).

De acordo com Xavier (2017), particularmente a região estuarina, o rio Capibaribe, sofre alterações antrópicas desde o século XVII e tais mudanças refletem na alteração do padrão de sedimentação, pois é esperado que em regiões estuarinas ocorra o predomínio de sedimentos finos, porém há maior deposição da granulometria areia e diminuição da fração de sedimentos finos. Tal comportamento está relacionado com as atividades de desflorestamento da Mata Atlântica, vegetação de mangue e aterramento de regiões inundadas para ocupação urbana.

3.2.2 Matéria orgânica (MO)

A concentração de matéria orgânica em sedimentos superficiais variou de 3,15% (P06) a 25,79% (P13) no período chuvoso. Para período seco são encontrados valores entre 1,89% (P05) a 33,71% (P11) (Figura 34).

Os sedimentos com concentrações inferiores a 10% de matéria orgânica são considerados do tipo mineral, ou seja, possuem maior contribuição de fontes locais. Contudo, valores maiores que 10% de matéria orgânica indicam ambientes de alta produtividade biológica ou com grande contribuição de matéria orgânica alóctone e são classificados como sedimentos orgânicos. Entretanto, elevadas concentrações de matéria orgânica podem indicar contribuição de fontes antrópicas (PARDAL, 2019; ESTEVES, 2011).

Desta maneira, para o período chuvoso são encontrados dois grupos: (i) sedimentos com baixo teor de matéria orgânica: P01 a P08 e (ii) sedimentos com alto teor de matéria orgânica: P09 a P13. Para o período seco são identificados os seguintes grupos: (i) sedimentos com baixo teor de matéria orgânica: P02 a P06 e P08; (ii) sedimentos com alto teor de matéria orgânica: P01, P07, P09 a P13.

As concentrações de matéria orgânica indicam dois comportamentos diferentes: uma região com valores predominantemente menores de MO, representados pelos locais de maior influência fluvial, sendo os pontos P01 a P05 com tendência no aumento da MO sentido à sua foz. A segunda região com valores

elevados de matéria orgânica, caracterizados pelos locais com influência da região estuarina do rio Capibaribe, evidenciado pelos pontos P06 a P13. Percebe-se que o ponto P11, particularmente no período seco, apresenta a maior concentração de MO. Este local está próximo da Bacia do Pina e pode sofrer influência dos efluentes da região, bem como de fontes naturais oriundas do Manguezal do Pina (OLIVEIRA et al., 2014).

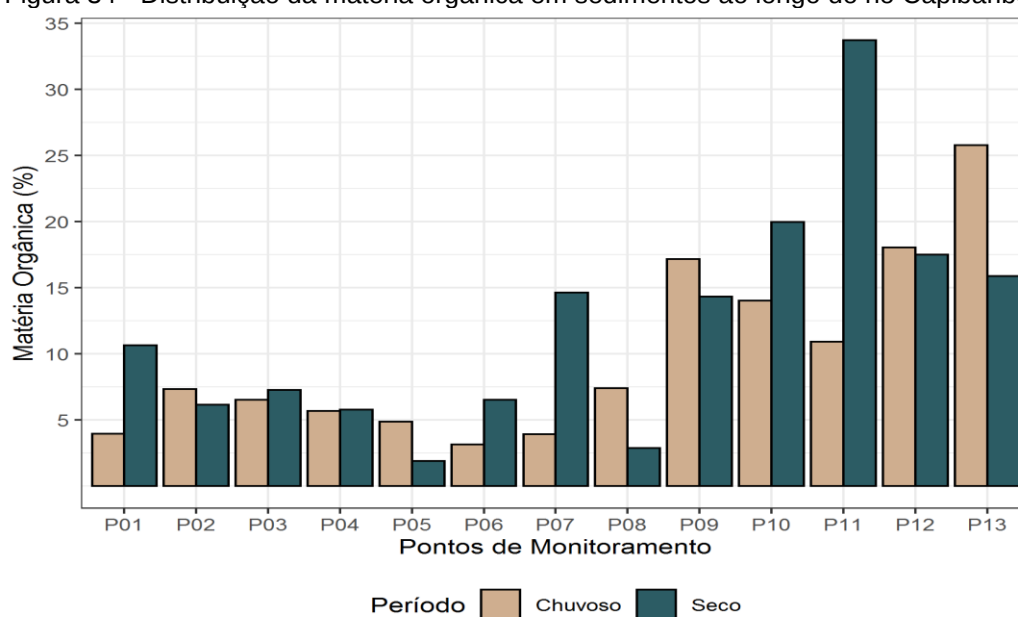
Os ambientes estuarinos são áreas favoráveis para a maior deposição de matéria orgânica e sedimentos finos e tornam esse ambiente como locais favoráveis para o acúmulo e transferência de componentes poluidores, devido à maior área superficial deste material de granulometria fina (MARQUES et al., 2011).

A sazonalidade influenciou na distribuição da matéria orgânica ao longo do rio Capibaribe, sendo encontradas as maiores concentrações de MO no período seco, particularmente para a região estuarina.

De acordo com Pardal (2019), na região estuarina do rio Capibaribe, para o período seco, ocorre o aumento da concentração de matéria orgânica. Tal comportamento sugere a contribuição antrópica na elevação da MO, o que favorece a retenção de poluentes.

Para Oliveira et al. (2014), o ambiente do rio Capibaribe é altamente eutrofizado devido ao constante lançamento de esgoto diretamente no rio e que contribui com o aumento da concentração de matéria orgânica em sedimentos.

Figura 34 - Distribuição da matéria orgânica em sedimentos ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

3.2.3 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

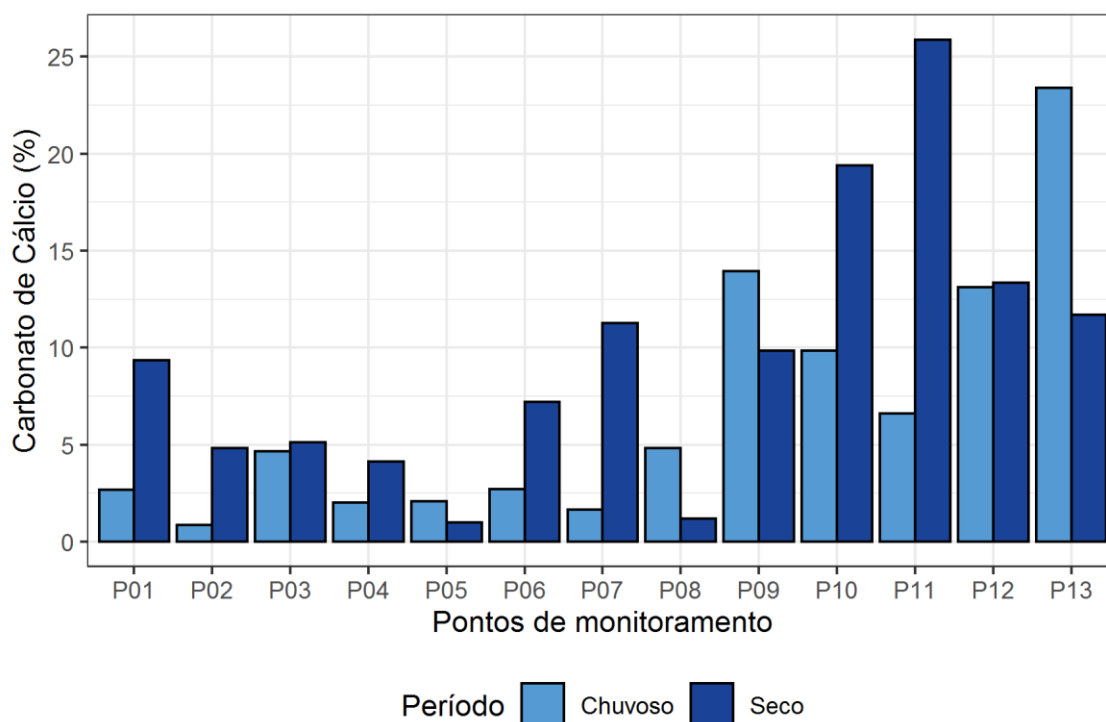
A concentração de carbonato de cálcio em sedimentos superficiais variou de 0,87% (P02) a 23,39% (P13) para o período chuvoso. No período seco são encontrados valores entre 0,98% (P05) a 28,87% (P11) (Figura 35).

Sedimentos com teores menores que 30% de carbonatos de cálcio são classificados como litoclásticos (siliciclásticos) (LARSONNEUR; BOUYASSE; AUFFRET, 1982). Os sedimentos litoclásticos são originados pelo intemperismo atuantes nas rochas e o material intemperizado podendo ser transportado para regiões litorâneas através dos rios e ventos, sendo frequentemente composto por areia quartzosa e em menor quantidade pelos minerais: feldspato, zirconita, ilmenita e por fragmentos de rochas (SILVA; FIGUEIREDO; BREHME, 2000).

De acordo com as concentrações de carbonato de cálcio pode-se perceber, nos períodos seco e chuvoso, que nos pontos de monitoramento P01 a P05 possuem as menores concentrações e são relacionados a fontes locais disponíveis de carbonato de cálcio, como a presença de minerais ricos em cálcio e fragmentos de conchas ou carapaças (AGUIAR NETO et al., 2008). Contudo, as maiores concentrações de carbonato de cálcio são encontradas na região estuarina do rio Capibaribe devido à influência marinha.

Resultados similares foram encontrados por Pardal (2019) na qual a baixa concentração de carbonato de cálcio ao longo da região estuarina do rio Capibaribe indica o predomínio da influência continental, sendo os sedimentos classificados predominantemente como litoclásticos. A autora também justifica que há diferenças nas concentrações de CaCO_3 entre os períodos seco e chuvoso, dessa maneira, são obtidas as maiores concentrações durante o período seco, relacionado pela diminuição dos índices pluviométricos e pela maior influência marinha na região estuarina, principalmente para a região da foz.

Figura 35 - Distribuição do carbonato de cálcio em sedimentos ao longo do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

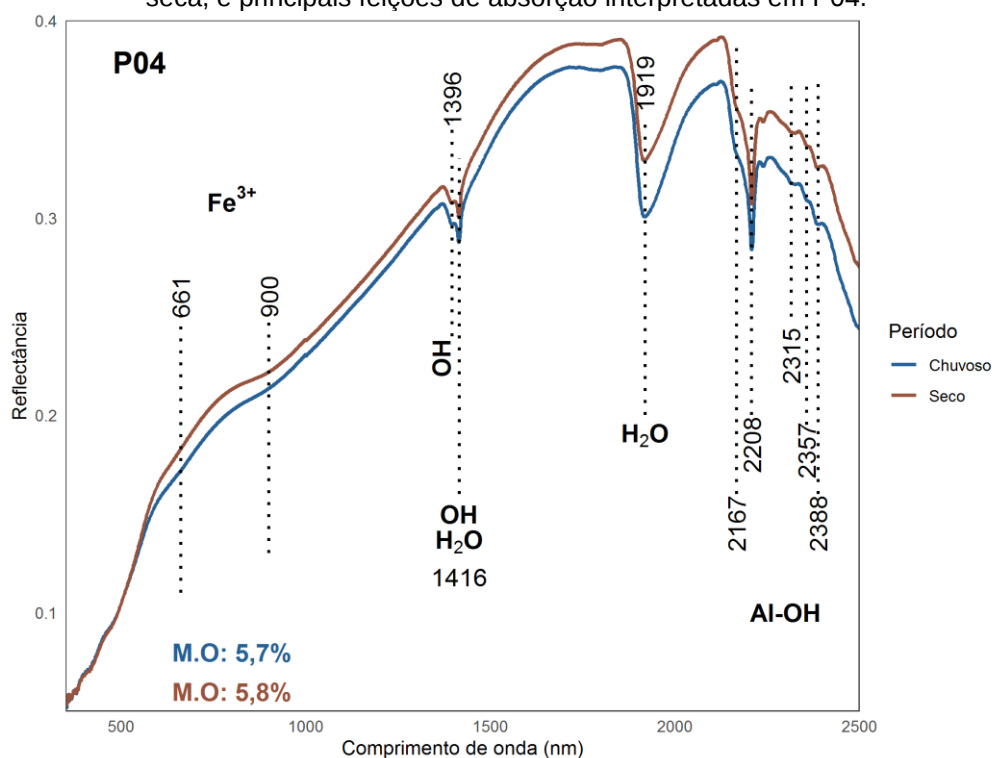
3.3 CARACTERIZAÇÃO MINERAL POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

As amostras de sedimentos apresentam curvas espectrais com respostas semelhantes, contudo são observados os maiores albedos em amostras com maiores concentrações de matéria orgânica (Figura 36, Figura 37 e Apêndice 1). Entretanto, é esperado a diminuição da reflectância conforme o aumento da concentração da matéria orgânica, ocasionando a redução do albedo da amostra (GENÚ et al., 2010). A presença da matéria orgânica, além de reduzir a reflectância, pode disfarçar o efeito do ferro na resposta espectral dos sedimentos (FERNANDES et al., 2004). Desta forma, a composição final do albedo pode ser influenciado pelos seguintes fatores: (i) concentração de matéria orgânica semelhante entre as amostras; e (ii) possivelmente as amostras com maior concentração de matéria orgânica possuem maior presença da fração argila, quando comparado com as demais amostras.

Tanto para os períodos chuvoso e seco, a partir do ponto P04, a caulinita aparece em maior quantidade em virtude de suas duplas feições centradas em cerca de 1.396 nm e 1.416 nm (vibração de OH), e em 2.167 nm e 2.208 nm (vibração de Al-OH) são mais profundas e mais bem definidas. Também aparecem

sutis feições de absorção em cerca de 2.315 nm, 2.357 nm e 2.388 nm (Figura 36), derivadas de vibração da ligação Al-OH (HUNT, 1977). A caulinita é frequentemente encontrada em solos tropicais, sendo formada através de processos intempéricos em rochas ou como constituintes de rochas sedimentares (CRUZ et al. 2013). Desta maneira, a presença da caulinita em sedimentos sugere a região do rio Capibaribe, que apresenta uma drenagem efetiva, a saber a região do Baixo Capibaribe, onde o rio apresenta característica perene e maiores índices pluviométricos.

Figura 36 - Espectros de refletância de sedimentos da região do rio Capibaribe, de época chuvosa e seca, e principais feições de absorção interpretadas em P04.



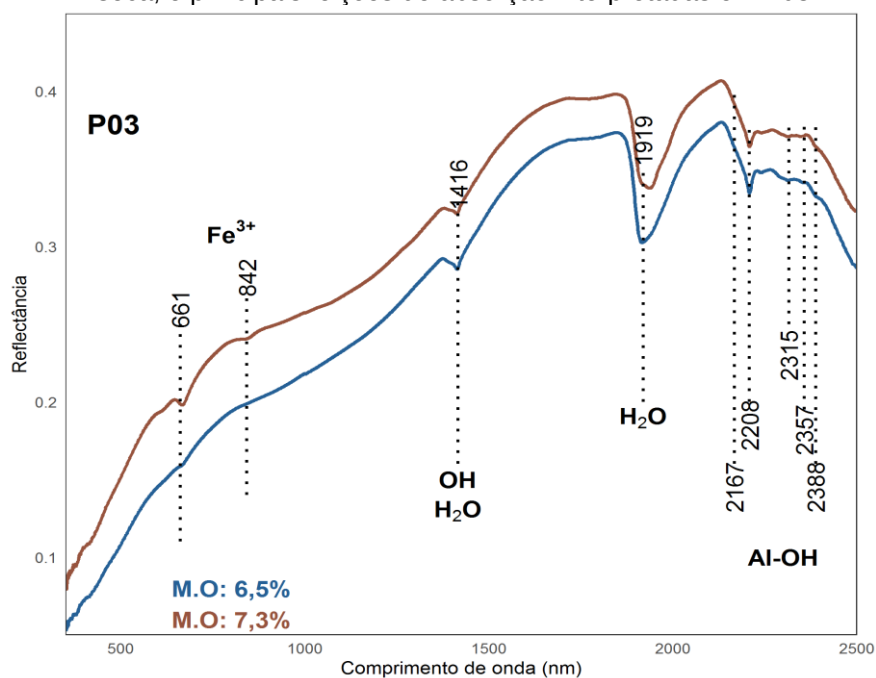
Fonte: O autor (2021).

Todas as amostras apresentam feições de água (vide, principalmente, a feição em cerca de 1.900 nm), além de feição de absorção profunda em aproximadamente 2.200 nm (Al-OH) (Apêndice 1) que pode indicar a presença de esmectita e/ou ilita (HUNT, 1977).

Óxido e hidróxido de ferro também aparecem, sendo constatada, mesmo que sutilmente, feições principais em aproximadamente 660 nm e 900 a 940 nm (transição eletrônica em íons de ferro férrico; HUNT, 1977), típicas da goethita e/ou hematita. Feições de absorção mais bem desenvolvidas foram observadas, no

período chuvoso, nas amostras P01, P03, P04, P05, P06 e, principalmente, P12 e P13, sendo estas duas últimas amostras também apresentando assinatura espectral de goethita nas amostras referentes ao período seco. Feição de absorção centrada em 842 nm foi observada na amostra P03 (período seco), indicando haver hematita na composição do sedimento (Figura 37; Apêndice 1).

Figura 37 - Espectros de refletância de sedimentos da região do rio Capibaribe, de época chuvosa e seca, e principais feições de absorção interpretadas em P03.



Fonte: O autor (2021).

De acordo com Brayner et al. (2003), através da análise por difratometria de raios-X, os sedimentos do rio Capibaribe (para a região estuarina) são constituídos por caulinita, illita, feldspatos, quartzo e hematita.

Os argilominerais possuem capacidade sortiva ou trocas catiônicas referentes à sua constituição das camadas cristalográficas. Dessa maneira, as caulinitas (estrutura 1:1) possuem capacidade sortiva menor que os argilominerais do grupo da esmectita (estrutura 2:1), pois apresentam duas camadas disponíveis e maior deficiência de carga elétrica (LIMA, 2008). Quanto aos óxidos e hidróxidos de ferro, abundantes em regiões tropicais úmidas, estes contribuem no processo de fixação e transporte de metais pesados em sedimentos (LICHT, 2001).

A caracterização mineralógica dos sedimentos ao longo do rio Capibaribe é influenciada pelos fatores litológicos, clima e distribuição pluviométrica atuantes em

cada região, sendo constituídos pelos seguintes minerais: goethita e/ou hematita, caulinita e argilominerais do grupo da esmectita.

3.4 ÍNDICE DA QUALIDADE SEDIMENTAR

Para o cálculo dos índices utilizados neste estudos, foram empregados o Al como normalizador geoquímico e os valores médios de *background* para folhelho proposto por Krauskopf (1979). Contudo, Xavier et al. (2017) propôs o *background* para a região estuarina do rio Capibaribe e foi considerado o Fe como o normalizador geoquímico (Tabela 5).

Desta maneira, a presente pesquisa irá utilizar os valores de *background* propostos por estes autores a fim do melhor entendimento da vulnerabilidade ambiental ao longo do rio Capibaribe.

Tabela 5 - Valores de background utilizados neste estudo.

Autor	Al ^a	Cr ^b	Cu ^b	Fe ^a	Ni ^b	Pb ^b	Zn ^b
Krauskopf (1979)	9,2	100	50	4,7	80	20	90
Xavier et al. (2017)	-	-	36,6	2,7	22,3	52,9	95

^a %; ^b mg.kg⁻¹.

Fonte: Krauskopf (1979); Xavier et al. (2017).

3.4.1 Fator de enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo)

Para melhor compreensão da origem das fontes predominantes dos elementos químicos (geogênica ou antrópica) podem ser empregados índices ambientais que auxiliem na interpretação dos resultados obtidos. Dessa maneira, utilizou-se o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo).

As distribuições do fator de enriquecimento para os elementos químicos obtidos neste estudo são apresentadas nos quadro 4 e quadro 5. Vale salientar que as concentrações de Cu (P05, período seco), Cr (P04, período seco) e Pb (P01 e P04, período chuvoso; P02 a P05, período seco) ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico para os pontos de monitoramento mencionados e por isso não foram calculados.

O fator de enriquecimento apresenta comportamento diversificado nos pontos de monitoramento e refletem o impacto das atividades antrópicas ao longo do rio Capibaribe. Verifica-se que os resultados obtidos de FE apresentam valores elevados, alcançando as classes desde não enriquecido à enriquecimento moderadamente severo para o *background* proposto por Krauskopf (1979). Contudo, para o FE, utilizando os valores sugeridos por Xavier et al. (2017) apresentam menores valores e são classificados desde não enriquecido a baixo enriquecimento.

As diferenças observadas entre os FE indicado por Krauskopf (1979) e Xavier et al. (2017) podem ser relacionados a dois fatores: (i) o elemento normalizador utilizado. O elemento Fe é suscetível ao enriquecimento por fontes antrópicas e por mudanças do seu estado redox (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2011). O uso do Al como elemento normalizador é amplamente utilizado por este ser frequentemente encontrado nos argilominerais e por sua concentração ser menos influenciada pelas atividades antrópicas (SCHROPP et al., 1990); (ii) o tipo de *background* utilizado. O uso do *background* equivalente à média mundial de metais em folhelhos, pois seu uso é restrito devido às características litológicas de cada região e dificulta em uma avaliação mais detalhada. Contudo, o uso de *background* local é recomendado por este representar as características minerais e concentrações dos elementos químicos típicas do local (GALUSZKA, 2007).

Quadro 4 – Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, proposto por Krauskopf (1979), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S).

Pontos	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S
P01	2,1	1,9	2,6	3,7	1,1	1,4	< LD	3,8	3,1	6,2
P02	3,3	2,5	3,6	2,1	1,6	1,9	7,3	< LD	4,7	3,5
P03	2	2,5	3,4	4,2	1,1	1,6	5,5	< LD	3	1,9
P04	1,5	< LD	1,4	1,2	0,7	0,6	< LD	< LD	2,1	2
P05	2,2	2,3	1,4	< LD	1,5	1,5	3,2	< LD	2,3	1,3
P06	1,9	1,9	1,2	1,7	0,7	0,7	4,8	6,6	1,7	2,4
P07	1,6	2,2	1,2	0,9	0,8	1,1	4,9	3,1	1,8	1,7
P08	1,7	1,8	2,5	2,8	1,1	1,1	6,6	7	3,9	4,8
P09	1,4	1,6	2,9	2,3	0,7	1	6,3	5,3	5,1	4,2
P10	1,8	2,2	3,2	3,2	0,9	0,9	5,9	5,8	5	4,6
P11	2,1	2,1	3,6	2,7	0,9	0,9	8,3	7,4	6,1	4,4

P12	1,9	2,5	2,3	2	0,7	0,7	6,7	7	4,6	4,3
P13	2,1	1,6	2,8	2,2	1,2	0,7	7,3	7	4,9	4,2

	Não enriquecido		Baixo enriquecimento		Moderadamente enriquecido		Enriquecimento moderadamente severo
---	-----------------	---	----------------------	---	---------------------------	---	-------------------------------------

LD – Limite de Detecção

Fonte: O autor (2021).

Quadro 5 – Classificação referente aos valores de Fator de enriquecimento, proposto por Xavier et al. (2017) para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S).

Pontos	Cu		Ni		Pb		Zn	
	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S
P01	1,4	1,6	1,6	1,6	< LD	0,5	1,1	1,7
P02	2,0	1,1	2,4	2,6	1,1	< LD	1,6	1,1
P03	1,8	2,2	1,5	2,2	0,8	< LD	1,0	0,6
P04	0,7	0,6	0,9	0,8	< LD	< LD	0,6	0,6
P05	0,7	< LD	2,1	2,9	0,5	< LD	0,7	0,6
P06	1,0	1,1	1,7	1,1	1,2	1,2	0,9	0,9
P07	1,1	0,7	1,8	2,2	1,2	0,7	1,0	0,8
P08	1,3	1,3	1,5	1,4	1,0	0,9	1,3	1,4
P09	1,7	1,4	1,1	1,5	1,0	0,9	1,8	1,5
P10	1,9	1,9	1,3	1,3	1,0	0,9	1,9	1,7
P11	2,3	1,6	1,4	1,3	1,4	1,2	2,4	1,6
P12	1,4	1,4	1,2	1,2	1,2	1,3	1,8	1,8
P13	1,6	1,3	1,8	1,1	1,2	1,1	1,8	1,5

LD – Limite de Detecção

	Não enriquecido		Baixo enriquecimento
---	-----------------	---	----------------------

Fonte: O autor (2021).

O Igeo apresenta elevados valores ao longo do rio Capibaribe, para os valores propostos por Krauskopf (1979) e Xavier et al. (2017). Os resultados obtidos indicam que os metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) são classificados como extremamente poluídos (Quadro 6 e Quadro 7).

Quadro 6 – Classificação referente aos valores do Índice de Geoacumulação, proposto por Krauskopf (1979), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S).

Pontos	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S
P01	14,6	14,5	12,9	13,4	13	13,4	< LD	10,8	14,8	15,8
P02	14,9	14,7	13,1	12,4	13,3	13,6	11,4	< LD	15,1	14,9
P03	14,4	14,5	13,2	13,3	12,9	13,2	11,3	< LD	14,7	13,8
P04	14,7	< LD	12,6	12,3	12,9	12,7	< LD	< LD	14,8	14,7
P05	15,1	14,4	12,4	< LD	14	13,1	11	< LD	14,9	13,2
P06	14,9	14,2	12,2	12	12,8	12	11,5	11,4	14,4	14,2
P07	14,5	14,7	12,1	11,5	12,8	13,1	11,4	10,6	14,3	14
P08	14,6	14,5	13,2	13,2	13,3	13,2	11,9	11,9	15,5	15,7
P09	14,4	14,4	13,4	13	12,8	13,1	11,9	11,6	16	15,6
P10	14,7	14,8	13,5	13,4	13	12,8	11,8	11,6	15,9	15,6
P11	15	15	13,8	13,3	13,1	13	12,4	12,1	16,3	15,7
P12	14,8	15	13	12,8	12,7	12,6	11,9	11,9	15,7	15,5
P13	14,7	14,3	13,2	12,7	13,3	12,5	11,9	11,8	15,7	15,3

LD – Limite de Detecção



Extremamente poluído

Fonte: O autor (2021).

Quadro 7 - Classificação referente aos valores do Índice de Geoacumulação, proposto por Xavier et al. (2017), para as amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe, nos períodos chuvoso (P.C) e seco (P.S).

Pontos	Cu		Ni		Pb		Zn	
	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S	P.C	P.S
P01	12,4	13,0	11,2	11,5	< LD	12,2	15,1	16,1
P02	12,6	12,0	11,4	11,8	12,8	< LD	15,4	15,1
P03	12,8	12,8	11,1	11,4	12,7	< LD	15,0	14,1
P04	12,1	11,8	11,1	10,9	< LD	< LD	15,1	15,0
P05	12,0	< LD	12,1	11,3	12,4	< LD	15,1	13,5
P06	11,7	11,6	11,0	10,2	12,9	12,8	14,6	14,5
P07	11,6	11,1	11,0	11,2	12,8	12,0	14,6	14,3
P08	12,7	12,7	11,5	11,4	13,3	13,3	15,7	15,9
P09	13,0	12,6	11,0	11,3	13,3	13,0	16,2	15,8
P10	13,1	12,9	11,2	11,0	13,2	13,0	16,1	15,8
P11	13,4	12,8	11,3	11,2	13,8	13,5	16,5	15,9
P12	12,6	12,3	10,9	10,7	13,3	13,3	15,9	15,8

LD – Limite de Detecção



Extremamente poluído

Fonte: O autor (2021).

3.5 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS ANALISADOS E AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE TOXICIDADE DOS SEDIMENTOS

As concentrações dos elementos químicos obtidos nas amostras de sedimentos superficiais do rio Capibaribe são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações dos elementos químicos nos pontos de monitoramento na bacia hidrográfica do rio Capibaribe.

	Estação Chuvosa					Estação Seca				
	Min	Max	Média	Mediana	D.P	Min	Max	Média	Mediana	D.P.
Al ^a	13,0	23,9	19,6	20,4	3,1	12,7	23,3	17,2	17,1	3,1
Ba ^a	0,1	0,5	0,24	0,22	0,13	0,13	0,36	0,23	0,20	0,08
Ca ^a	2,1	18,6	5,9	3,8	4,6	1,88	18,06	5,83	4,23	4,47
Cr ^b	331,0	542,0	410,9	394,0	65,1	286,0	507,0	377,7	358,0	70,3
Cu ^b	130,0	431,0	254,9	257,0	87,5	87,0	331,0	226,7	227,5	82,2
Fe ^a	8,9	19,5	13,3	13,0	3,1	7,1	18,7	12,2	11,8	3,3
K ^a	2,8	8,1	4,6	3,8	1,8	2,5	8,1	4,9	3,9	1,7
Mg ^a	0,6	2,2	1,4	1,3	0,4	0,5	1,9	1,2	1,1	0,4
Mn ^a	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	0,1
Na ^a	0,6	2,0	1,2	1,4	0,6	0,5	4,9	1,8	1,5	1,2
Ni ^b	128,0	299,0	166,6	153,0	45,6	79,0	235,0	154,6	160,0	42,0
P ^a	0,5	1,6	0,7	0,6	0,3	0,4	2,4	0,9	0,8	0,6
Pb ^b	156,0	395,0	255,6	264,0	68,0	115,0	333,0	229,3	231,0	71,4
S ^a	0,5	6,9	3,5	3,4	2,1	0,3	5,1	3,0	3,5	1,5
Si ^a	32,6	55,2	45,9	46,6	6,1	29,5	62,1	46,1	45,6	8,6
Sr ^a	0,06	0,22	0,13	0,11	0,05	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Ti ^a	1,4	2,0	1,6	1,5	0,2	1,3	2,0	1,6	1,6	0,2
Zn ^b	343,0	1314,0	705,3	595,0	309,3	161,0	980,0	600,0	694,0	283
Zr ^a	0,06	0,6	0,18	0,1	0,18	0,0	1,2	0,3	0,2	0,3

Fonte: O autor (2021).

^a %; ^b mg.kg⁻¹. Min.: mínimo; Max: máximo; D.P.: Desvio Padrão

Para a verificação da toxicidade foram utilizados os valores orientadores propostos pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), sendo eles o ERL (*effects range low*) e ERM (*effects range median*) para os seguintes metais pesados: Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores de ERL e ERM propostos pela USEPA.

Elemento Químico	ERL (mg.kg ⁻¹)	ERM (mg.kg ⁻¹)
Cr	81	370
Cu	34	270
Ni	20,9	51,6
Pb	46,7	218
Zn	150	410

Fonte: USEPA (1998).

Os valores de Cr variaram entre 331 mg.kg⁻¹ (P09) a 542 mg.kg⁻¹ (P05). Para o período seco as concentrações foram de 286 mg.kg⁻¹ (P06) a 507 mg.kg⁻¹ (P12). Em relação aos efeitos toxicológicos, todos os pontos de monitoramento estão acima do ERL. No entanto, para o período chuvoso os pontos P02, P04, P05, P06, P08, P10, P11, P12 e P13, enquanto o período seco os pontos P02, P07, P10, P11 e P13 encontram-se com valores superiores ao ERM (Figura 38a).

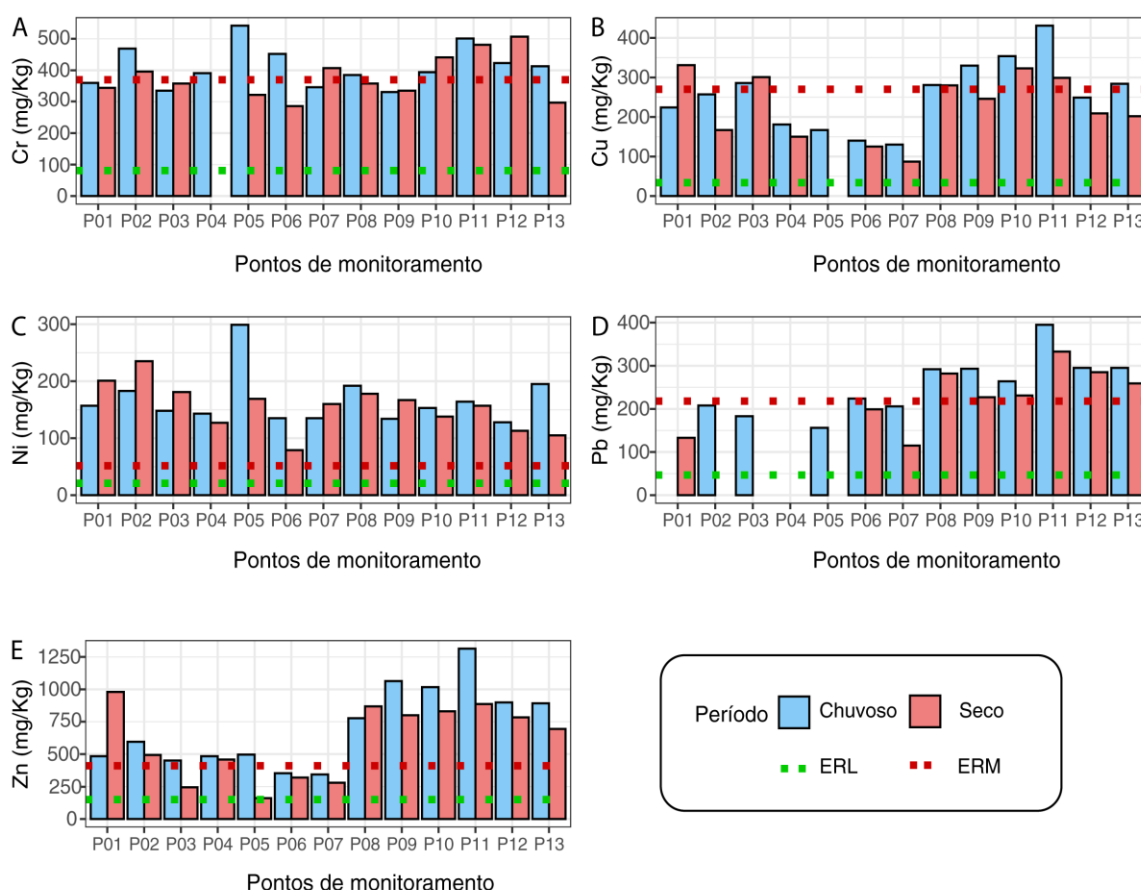
As concentrações de Ni para o período chuvoso variou de 128 mg.kg⁻¹ (P12) a 299 mg.kg⁻¹ (P05), para o período seco os valores estão entre 79 mg.kg⁻¹ (P06) a 235 mg.kg⁻¹ (P02). Em todos os pontos monitorados os valores de Ni estão acima do ERM, indicando efeitos adversos para a biota (Figura 38b).

O elemento Cu apresentou concentrações entre 130 mg.kg⁻¹ (P07) a 431 mg.kg⁻¹ (P11), para o período chuvoso. Em relação ao período seco os valores estão entre 87 mg.kg⁻¹ (P07) a 331 mg.kg⁻¹ (P01). No período chuvoso, os pontos P03, P08, P09, P10, P11 e P13 encontram-se acima do nível ERM. Para o período seco os pontos P01, P03, P08, P10 e P11 possuem concentrações maiores que o ERM (Figura 38c).

Os valores encontrados para Pb variaram entre 156 mg.kg⁻¹ (P05) a 395 mg.kg⁻¹ (P11), para o período chuvoso, contudo para o período seco são obtidos os valores de 115 mg.kg⁻¹ (P07) a 333 mg.kg⁻¹ (P11). As concentrações de Pb, no período chuvoso e seco, ficaram superiores ao ERM para os pontos P06 (exceto no período seco), P08, P09, P10, P11, P12 e P13 (Figura 38d).

Em relação ao elemento químico Zn, os valores obtidos variaram entre 343 mg.kg⁻¹ (P07) a 1.314 mg.kg⁻¹ (P11) no período chuvoso. Por sua vez, para o período seco as concentrações foram de 161 mg.kg⁻¹ (P05) a 980 mg.kg⁻¹ (P01). Sobre os efeitos toxicológicos todos os pontos de monitoramento estão acima do ERL, contudo são encontrados locais com concentrações superiores ao ERM. Para os períodos chuvoso e seco os pontos mais críticos são: P01, P02 e P03 (exceto o período seco), P04 e P05 (exceto o período seco), P08, P09, P10, P11, P12 e P13 (Figura 38e).

Figura 38 - Classificação dos metais pesados referente aos valores de ERL e ERM para as amostras de sedimento do rio Capibaribe.



Fonte: O autor (2021).

A distribuição da concentração dos metais pesados ao longo do rio Capibaribe apresenta-se diversificada. São encontradas as maiores concentrações de metais pesados durante o período chuvoso, sugerindo o aumento do transporte e a ressuspensão dos sedimentos. Percebe-se que nas regiões entre os pontos de monitoramento P01 a P05 as concentrações dos metais pesados tendem a diminuir

em sentido à foz do rio, enquanto na região estuarina (P06 a P13) as concentrações tendem a aumentar sentido à foz do rio Capibaribe. Este comportamento sugere a influência dos grandes centros urbanos na região, como Santa Cruz do Capibaribe (P01) e Toritama (P02) e principalmente pelo centro do Recife (P06 a P13) contribuem com o lançamento de efluentes domésticos e industriais no corpo hídrico. Nota-se que o ponto P11 está próximo da bacia do Pina que contribui no aumento da concentração dos metais pesados nesta região.

Comparando com outros estudos realizados ao longo da região estuarina do rio Capibaribe (BRAYNER et al., 2003; SILVA, 2004; MACIEL, 2015; RÉGIS et al., 2018; XAVIER et al., 2017), as concentrações dos metais pesados vêm aumentando ao longo dos anos (Quadro 8).

Quadro 8 – Concentração dos metais pesados para a região estuarina. Continua

Metais Pesados		Período de coleta	Referência
Cd (2,9 - 13,12 mg.kg ⁻¹) Co (9,38 - 17,71 mg.kg ⁻¹) Cu (31,64 - 131,58 mg.kg ⁻¹) Mg (33,5 - 311,94 mg.kg ⁻¹)	Ni (12,47 - 39,56 mg.kg ⁻¹) Pb (5,582 - 163,38 mg.kg ⁻¹) Zn (82,67 - 184,55 mg.kg ⁻¹)	2001 e 2002	Brayner et al. (2003)
Cd (16 - 167 mg.kg ⁻¹) Cr (87 - 157 mg.kg ⁻¹) Cu (12 - 136 mg.kg ⁻¹)	Fe (36.053 - 48.880 mg.kg ⁻¹) Mn (154 - 391 mg.kg ⁻¹) Zn (191 - 655 mg.kg ⁻¹)	Julho a agosto (2002) e Janeiro e Fevereiro (2003)	Silva (2004)
Al (1,2 - 2,3 µg.g ⁻¹) Cd (0,1 - 0,4 µg.g ⁻¹) Cr (31,0 - 58,0 µg.g ⁻¹) Fe (1,5 - 2,6 µg.g ⁻¹)	Hg (0,1 - 0,3 µg.g ⁻¹) Ni (10,6 - 17,2 µg.g ⁻¹) Pb (17,7 - 35,8 µg.g ⁻¹) Zn (96,0 - 275,0 µg.g ⁻¹)	Setembro e Dezembro (2011)	Maciel (2015)
Ag (0,01 - 2,96 µg.g ⁻¹) As (1 - 10 µg.g ⁻¹) Cd (0,07 - 0,69 µg.g ⁻¹) Cr (32 - 66 µg.g ⁻¹) Cu (17,10 - 80,50 µg.g ⁻¹)	Hg (0,02 - 0,61 µg.g ⁻¹) Ni (11,60 - 23,30 µg.g ⁻¹) Pb (16,30 - 41,70 µg.g ⁻¹) Zn (53 - 306 µg.g ⁻¹)	Outubro (2014) e Maio (2015)	Régis et al. (2018)

Fonte: Elaborado pelo autor com os dados de Brayner et al. (2003); Silva (2004); Maciel (2015); Régis et al. (2018); Xavier et al. (2017).

Quadro 8 – Concentração dos metais pesados para a região estuarina. Conclusão

Metais Pesados		Período de coleta	Referência
Al (5,5 - 14,1 %)	Mn (183,1 - 899 mg.kg ⁻¹)	Novembro (2012)	Xavier (2017)
As (19,9 - 406,7 mg.kg ⁻¹)	Ni (14,1 - 39,2 mg.kg ⁻¹)		
Co (5,8 - 22,6 mg.kg ⁻¹)	Pb (26,6 - 122,3 mg.kg ⁻¹)		
Cu (6,4 - 83,1 mg.kg ⁻¹)	Zn (58,8 - 214,1 mg.kg ⁻¹)		
Fe (1,2 - 5,1 %)			
Al (3,4 - 10,7 %)	Mn (134,5 - 779,1 mg.kg ⁻¹)		
As (1,6 - 170,9 mg.kg ⁻¹)	Ni (10,7 - 67,7 mg.kg ⁻¹)		
Co (4,8 - 26,6 mg.kg ⁻¹)	Pb (20,4 - 53,4 mg.kg ⁻¹)		
Cu (52,3 - 98,3 mg.kg ⁻¹)	Zn (52,5 - 310,9 mg.kg ⁻¹)		
Fe (0,9 - 5.5 %)			

Fonte: Elaborado pelo autor com os dados de Brayner et al. (2003); Silva (2004); Maciel (2015); Régis et al. (2018); Xavier et al. (2017).

De acordo com Brayner et al. (2003) as concentrações de metais pesados não são apenas influenciadas pelo teor de argilominerais, pois em amostras com predomínio da fração arenosa apresentaram alta concentração de metais pesados. Os autores atribuem este comportamento à contribuição do tipo de argilomineral presente, o teor de matéria orgânica e a influência da hidrodinâmica contribuem na adsorção de metais pesados nos sedimentos.

Segundo Silva (2004) a sazonalidade contribui nos processos de adsorção dos elementos químicos em sedimentos, onde são encontradas altas concentrações de Cr, Fe, Mn, Zn, Cu e Cd sugerindo contaminação na região estuarina do rio Capibaribe. A autora sugere que o aspecto sazonal é o principal fator na distribuição dos metais pesados nos sedimentos, onde os maiores valores de metais pesados podem ser devido ao aumento pluviométrico que modifica as características estuarinas, aumenta o transporte, a perturbação e ressuspensão dos sedimentos já depositados. Além da contribuição das atividades industriais e urbanas da região (indústrias galvanoplásticas, postos de gasolinas, indústrias de alimento, papelão), onde muitas vezes tais efluentes são lançados diretamente ao corpo hídrico sem o devido tratamento.

Para Maciel (2015) a maior parte dos metais pesados analisados possuem concentrações abaixo dos limites de segurança (ERL) propostos por agências

internacionais, contudo os metais pesados Cu, Pb e Zn apresentam concentrações acima do ERL, porém menor que o ERM. Tais contaminantes são introduzidos ao estuário do rio Capibaribe através dos afluentes que transportam partes de esgoto doméstico e industrial que podem ocasionar a toxicidade e modificações na comunidade bentônica. A autora observa em seu estudo um gradiente de degradação em direção à foz do estuário.

De acordo com Régis et al. (2018) os sedimentos do rio Capibaribe são altamente impactados pelas atividades antrópicas, pois a maior parte dos metais pesados analisados ao longo das estações de monitoramento possuem concentrações acima do TEL (*threshold effect level*, indica a concentração abaixo dos efeitos adversos). Contudo, apenas a Ag e Zn possuem concentrações acima do PEL (*Probable Effect Level*, indica efeitos adversos esperados para a biota) indicando danos à biota local, sendo confirmado em ensaios de toxicidade em copépodo *T. bimeniensis*

Segundo Xavier (2017), analisando dois testemunhos de sedimentos, indica que as modificações antrópicas realizadas ao longo dos anos no centro do Recife são capazes de modificar a dinâmica estuarina, devido às mudanças na deposição de sedimentos ao longo de duas décadas. O autor aborda que o aumento populacional, ocupação desordenada, retirada da vegetação de mangue e atividades de dragagens no canal principal do porto do Recife contribuem no aumento ou diminuição da granulometria sedimentar e na concentração de matéria orgânica, bem como nos processos de adsorção dos elementos químicos em sedimentos. Além das contribuições antrópicas de elementos químicos ao longo do rio Capibaribe, Xavier (2017) sugere que a Formação Barreiras é um grande contribuinte de fontes de sedimentos e metais para a região estuarina, principalmente os metais Al, Fe, Mn, As, Zn, Ni, Pb, dentre outros.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a identificação dos fatores que influenciam o comportamento dos elementos químicos nos sedimentos do rio Capibaribe foi realizado a correlação de Pearson para verificar a similaridade de fontes geogênicas ou antrópicas, além do comportamento ambiental dos metais (JESUS et al., 2004). Dessa maneira, foram confeccionados correlogramas e análise de componentes principais considerando a sazonalidade para evidenciar possíveis diferenças entre os períodos analisados.

Vale salientar que aparelhos analíticos (Fluorescência de Raios-X, Espectrômetros de emissão atômica, dentre outros) possuem limitações na detecção de alguns elementos químicos e muitas vezes não conseguem quantificá-los, e revelam valores nulos, contudo não significa ausência do elemento químico na amostra, porém concentrações abaixo da capacidade de detecção do aparelho (BARROS, 2002). Para evitar perdas de informações nos dados estatísticos deste estudo, as concentrações abaixo do limite de detecção ($< LD$) de algumas amostras foram substituídas pelos valores correspondentes ao LD para o determinado elemento químico (Cu, Cr e Pb) (SCAPIN et al., 2002) (Tabela 8).

Em seguida, serão discutidas as correlações encontradas nos períodos avaliados.

Tabela 8 - Limite de Detecção para os elementos químicos (Cu, Cr, Mn e Pb) para a FRX.

Elemento Químico	LD (mg.Kg⁻¹)
Cu	6,0
Cr	13,4
Pb	15,6

Fonte: Scapin et al. (2002).

3.6.1 Correlação de Pearson

A avaliação da relação entre os elementos químicos, granulometria, matéria orgânica total, pluviometria e altitude, foram demonstrados a partir da correlação de Pearson com nível de significância a 5% ($p < 0,05$). Para este estudo foram consideradas as correlações, positivas e/ou negativas, entre 0,5 a 1 para discussão.

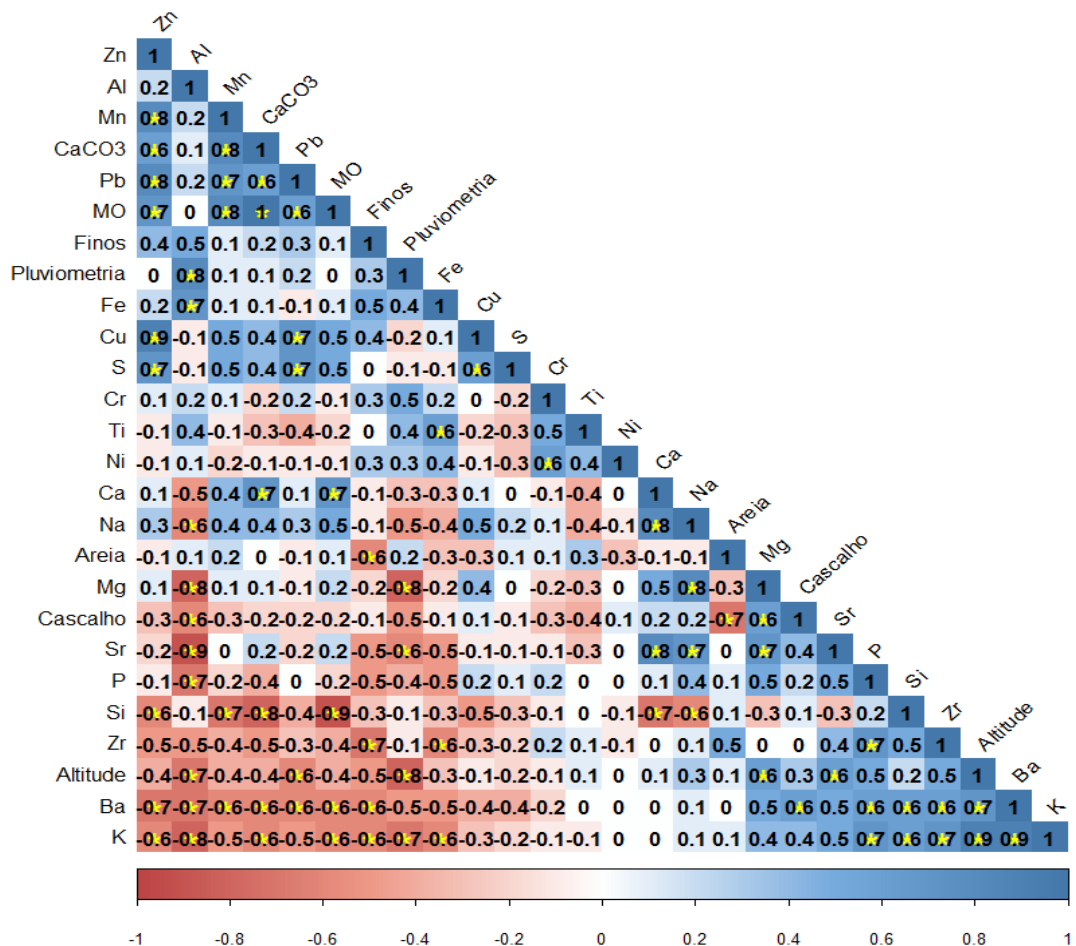
A seguir será discutido os resultados referente aos períodos analisados.

Para o período chuvoso observa-se que a MO apresenta correlação positiva moderada a forte ($0,5 \leq r \leq 1$) com os elementos químicos Ca, Cu, Mn, Na, Pb, S, Zn e com CaCO_3 .

O CaCO_3 apresenta correlação moderada a perfeita ($0,4 \leq r \leq 1$) com Zn, Mn, Pb, MO, Cu, S, Ca, Na e correlações negativas com P, Si, Zr, Ba, K e altitude.

São encontradas fortes correlações positivas entre Al e Fe ($r = 0,7$), correlação moderada positiva entre Al-Ti ($r = 0,4$) e correlações fortes positivas entre Fe-Ti ($r = 0,6$). Observa-se moderadas a fortes correlações entre Ca-Mg, Ca-Sr, Na-Sr, Na-Mg, Mg-Sr, Mg-K, Mg-P, P-K, P-Na, Na-Ca, Na-Cu, P-Sr, Ba-Sr, Sr-Zr, Cu-Zn, Cu-S, Cu-Pb, Pb-S, Pb-Zn, Pb-Mn, Mn-Zn, Zn-S, Cr-Ni, Ba-Mg, Ba-Si, Ba-K, Zr-Si, Zr-K, Zr-Ba e Zr-P (Figura 39).

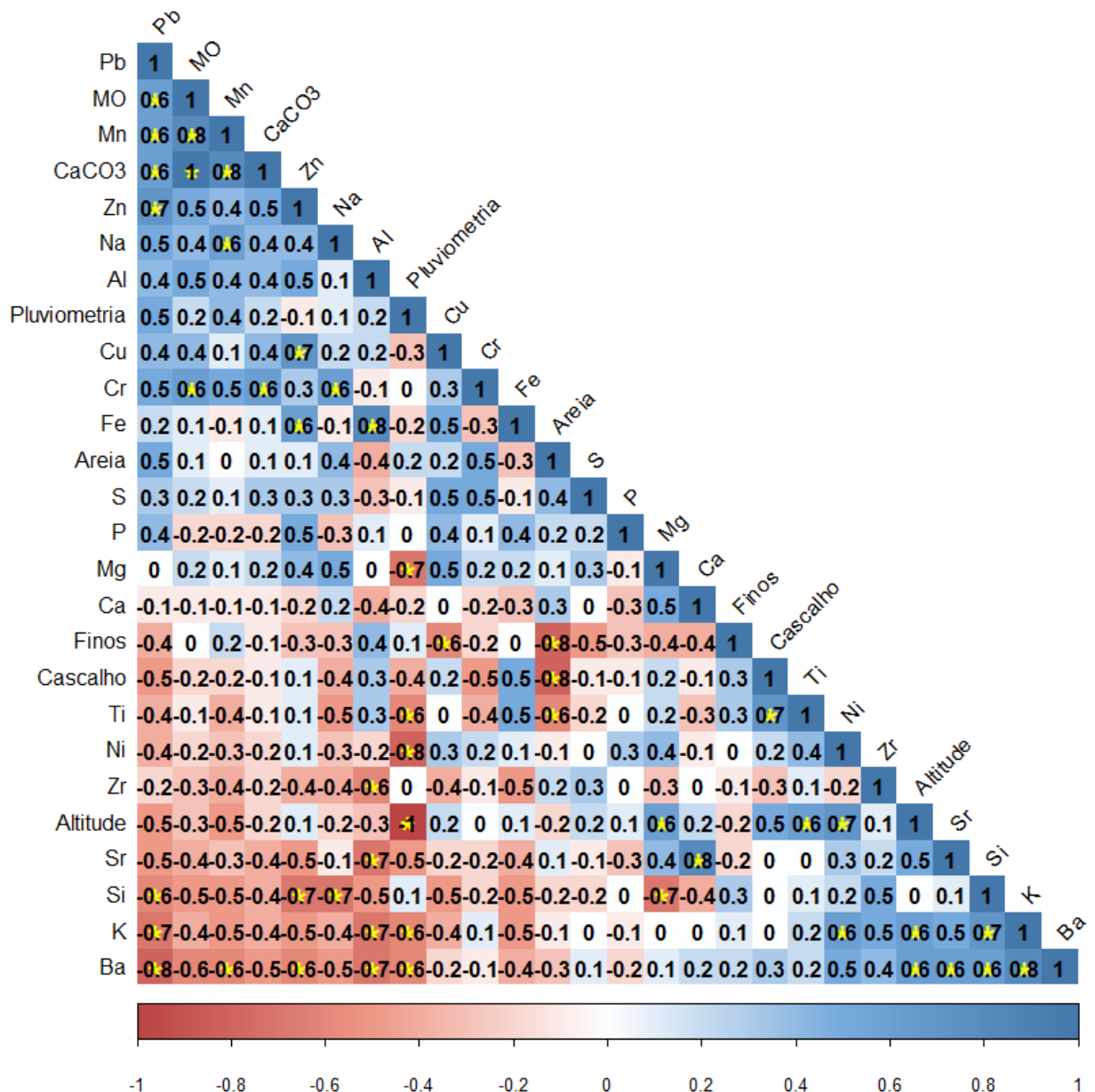
Figura 39 - Correlograma para o período chuvoso.



Para o período seco, a MO possui correlações moderada a forte positiva ($0,4 \leq r \leq 1$) com CaCO_3 , Al, Cu, Cr, Mn, Na, Pb, Zn. O CaCO_3 apresenta correlação moderada a perfeita ($0,4 \leq r \leq 1$) com Pb, Mn, Zn, Na, Al, Cu, Cr, e MO.

Os elementos químicos Al e Fe possuem correlação forte positiva ($r = 0,8$), também foram encontradas correlações moderadas ($r = 0,5$) entre Al-Zn e Fe-Ti. São encontradas correlações positivas moderadas a fortes entre Ba-Ni, Ba-Sr, Ba-Si, Ba-K, Cu-S, Cr-S, Cu-Zn, Zn-P, Pb-Zn, Pb-Mn, Pb-Na, Mn-Na, Mn-Cr, Na-Cr, Sr-K, Sr-Mg, Sr-Ca, Zr-Si e Zr-K (Figura 40).

Figura 40 - Correlograma para o período seco.



*Valores com correlações significativas ($p < 0,05$).

Fonte: O autor (2021).

A correlação moderada a forte da MO e CaCO_3 com os metais pesados Cr, Cu, Pb e Zn, pode-se sugerir que a matéria orgânica e carbonato de cálcio estão associados no processo de adsorção desses elementos químicos.

A forte correlação entre Al e Fe, além da moderada correlação de Al e Mn (no período seco), sugere que esses elementos químicos são representados pelos óxidos e hidróxidos (Al, Fe e Mn) e que contribuem na adsorção dos elementos químicos.

Neste estudo, são encontradas correlações fracas positivas e correlações negativas moderadas a fortes com o Al com a maioria dos elementos químicos analisados. O alumínio é considerado como o principal constituinte dos aluminossilicatos, além de apresentar capacidade de não sofrer modificações em suas concentrações naturais pelas atividades antrópicas (CARMO; BOAVENTURA; ANGÉLICA, 2012). Desta forma, as correlações negativas sugerem fontes diferentes para esses elementos e possivelmente não ocorrem associados aos argilominerais.

A associação entre Na, Ca e Mg podem ser encontradas nos minerais calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bem como através da associação entre K e Si sendo encontrados no grupo dos feldspatos ou rochas ricas nesses minerais, como: ortoclásio/microclínio ($\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e anortita ($\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), enquanto o elemento químico P é encontrado principalmente no mineral apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) ou rochas fosfáticas. Também são encontradas correlações positivas com Ca, Mg, Sr e Ba, esta associação pode indicar sedimentos carbonáticos de origem marinha, particularmente para a região estuarina do rio Capibaribe (SOUZA, 2013; SRH, 2010, REIMAN; CARITAT, 1998). Essa associação de elementos químicos possui alta mobilidade, contudo a presença de matéria orgânica tende a minimizá-la. Nota-se que nesse grupo há correlações negativas com o Fe, isto pode estar associado a solos e sedimentos ricos em cálcio que impedem a disponibilidade de Fe (REIMANN; CARITAT, 1998). Contudo, esta associação química pode ser encontrada em produtos derivados de fertilizantes (CARMO; BOAVENTURA; ANGÉLICA, 2012).

Resultados semelhantes foram encontrados por Carmo, Boaventura e Angélica (2012), os autores atribuem as maiores concentrações e associações dos elementos químicos P, Mn, Ca, Mg, K e Ba para regiões com intensa atividade agrícola. De acordo com a CPRH (2018), o estado trófico da água do rio Capibaribe

é classificado como mesotrófico a hipereutrófico, porém com características predominantes supereutróficas a hipereutróficas, indicando que a água possui elevadas quantidades de nutrientes originados do lançamento de efluentes e fertilizantes ao longo do rio Capibaribe.

A associação dos elementos químicos Ca, Cu, Cr, Mn, Na, S e Zn podem ser encontrados nos minerais: calcocita (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), pirolusita (MnO_2), rodonita ($(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{SiO}_3$) e esfarelita (ZnS). Tais elementos químicos possuem grande afinidade com a matéria orgânica (MCBRIDE, 1994). Esses elementos podem ser utilizados para a fundição de cobre, chumbo e zinco; indústrias de plástico, corantes, tratamento de efluentes, fábricas de baterias; dentre outros (Reimann; Caritat, 1998).

A correlação moderada a forte de Fe e Ti indicam a presença de ilmenita, sendo identificada em granulometria variada e frequentemente encontrada em regiões estuarinas (MARQUES, 2008). Este comportamento pode estar associado a resistência ao intemperismo de determinados minerais, como o rutilo (TiO_2) e zircão (ZrSiO_4) que contribuem para a baixa mobilidade dos metais presentes nesses minerais. A baixa mobilidade dos elementos químicos Ti e Fe frequentemente são relacionados pela rápida precipitação após a dissolução dos minerais primários portadores em solos com boa drenagem, como nos minerais anatásio (Ti) e hematita (Fe). Situação semelhante pode acontecer para o elemento Al que origina minerais secundários como a caolinita e gibbsita (CORNU et al., 1999; VAN DER WEIJDEN; VAN DER WEIJDEN, 1995). Dessa maneira, o Ti e Zr possuem maior estabilidade em formações superficiais tropicais. O Ti pode ser encontrado em minerais presentes nas frações granulométricas finas, enquanto o Zr tende a predominar nas frações granulométricas maiores (TABOADA et al., 2006).

Frequentemente são encontradas fortes correlações entre MO e sedimentos finos (silte e argila) (OLIVEIRA et al., 2014). Contudo, para este estudo são encontradas baixas correlações entre MO-finos ($r = 0,15$) para o período chuvoso e para o período seco correlações fracamente negativas MO-Finos ($r = - 0,05$). Este comportamento pode estar associado ao lançamento de esgoto diretamente no corpo hídrico que contribui com o aumento da carga orgânica no rio, além que a concentração de matéria orgânica também possui relação com a profundidade, ou seja, sedimentos coletados próximo à margem tendem a possuir maior concentração

de matéria orgânica que os sedimentos coletados no fundo de rios (OLIVEIRA et al., 2014).

São encontradas correlações fortemente negativas entre cascalho-areia, areia-finos, altitude-pluviometria, enquanto correlações moderadas negativas entre cascalho-pluviometria para os períodos chuvoso e seco. Este comportamento indica a hidrodinâmica do rio Capibaribe, bem como o comportamento da distribuição granulométrica e matéria orgânica nos pontos de monitoramento e consequentemente a adsorção dos elementos químicos, particularmente os metais pesados, em sedimentos.

As correlações existentes entre a altitude, matéria orgânica, granulometria e pluviometria podem sugerir que a topografia contribui no transporte e deposição de sedimentos ao longo do curso hídrico. Dessa maneira, regiões com relevos menores tendem a contribuir significativamente nas concentrações de elementos químicos. Resultados semelhantes foram encontrados por Buonora (2019) em análises de sedimentos no rio Ipojuca sobre a influência do Polo Têxtil, onde a autora relata que o lançamento de efluentes de lavanderias em regiões topográficas elevadas contribui significativamente no acúmulo de metais pesados em sedimentos localizados em regiões com menores altitudes. Segundo Silva et al. (2016a) a topografia favorece no transporte de sedimentos, além de regiões do alto e baixo curso de um corpo hídrico contribui em diferenças significativas na concentração de elementos químicos.

3.6.2 Análise de componentes principais (ACP)

Para o período chuvoso, a ACP explica 58,4% da variância dos dados, onde se distingue nos eixos de PC1 a separação das frações granulométricas, matéria orgânica, carbonato de cálcio, altitude e pluviometria (Figura 41).

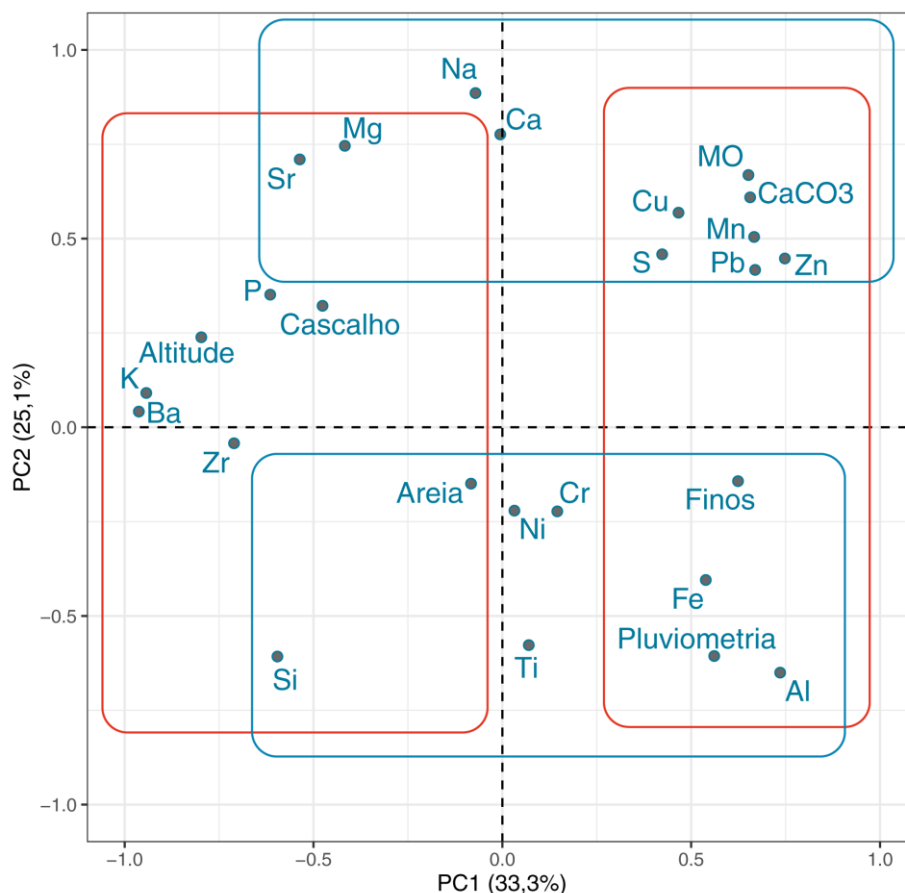
O grupo formado no eixo positivo de PC1 é composto pela maior parte dos metais pesados e alguns elementos maiores, por sedimentos de granulometria mais fina, matéria orgânica (MO), carbonato de cálcio (CaCO_3) e pluviometria. A presença do parâmetro pluviometria pode indicar regiões com uma drenagem efetiva, típica de regiões tropicais, além que neste grupo pode-se perceber a afinidade dos elementos químicos pela fração mais fina do sedimento e que possivelmente os

argilominerais, óxidos e hidróxidos (Al, Fe, Mn), MO e CaCO_3 estão associados no processo de adsorção desses elementos químicos (Figura 41).

O grupo formado no eixo negativo de PC1 encontra-se a maior parte dos elementos maiores, as granulometrias cascalho e areia e altitude como os parâmetros mais representativos. Este grupo indica sedimentos mais densos, principalmente pela presença de Ba e Zr, além de sugerir locais com maiores altitudes e hidrodinâmica.

Para o grupo formado no eixo positivo de PC2 encontra-se a maioria dos metais pesados analisados (Cu, Pb e Zn) e elementos maiores. Este grupo mostra a afinidade desses elementos químicos com a MO e CaCO_3 , além que os elementos químicos Ca, Na, Mg e Sr sugerem regiões sob influência marinha. Em relação ao eixo negativo de PC2 observam-se os parâmetros granulométricos areia e finos (silte e argila), pluviometria e alguns elementos maiores e metais pesados.

Figura 41 – Gráfico dos parâmetros adquiridos pela análise de componentes principais para o período chuvoso.

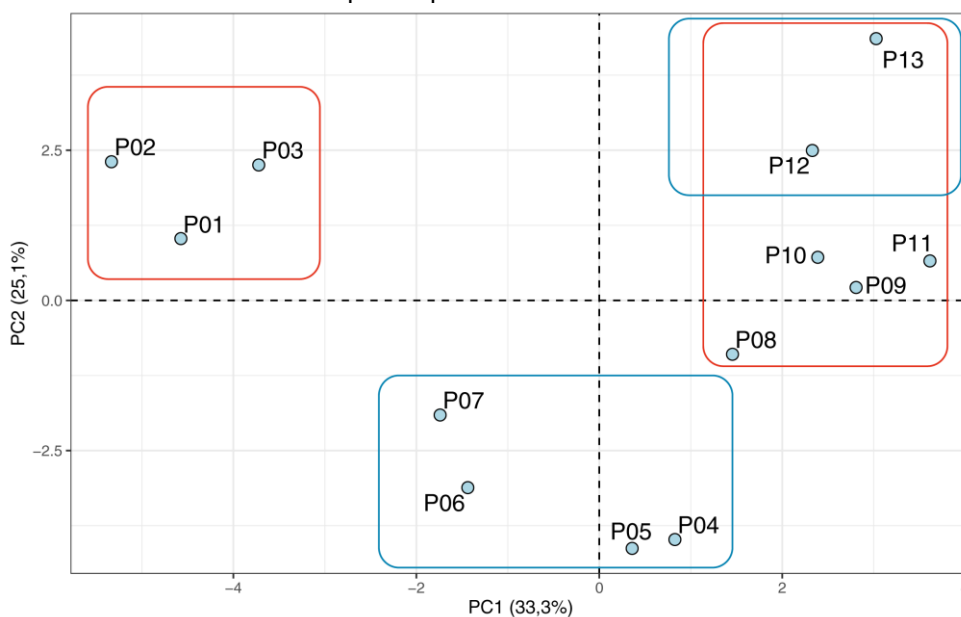


Fonte: O autor (2021).

De acordo com o gráfico dos 13 pontos de monitoramento, existe a formação de dois grupos nos eixos de PC1 e PC2. De forma geral, apresentam a separação dos grupos sobre as diferenças granulométricas, elementos químicos, altitudes e hidrodinâmica (Figura 42).

O grupo constituído por P01, P02 e P03 (eixo negativo de PC1) representa os locais a montante do rio Capibaribe, onde possuem maiores granulometrias, altitudes e hidrodinâmica. Contudo, o eixo positivo de PC1 (P08 a P13) e os eixos de PC2 (P04, P05, P06, P07, P12 e P13) apresentam as regiões com maiores porcentagens de sedimentos finos, matéria orgânica e carbonato de cálcio, além de indicar os principais locais com a maior influência marinha (P12 e P13) e as possíveis regiões com os maiores impactos ambientais.

Figura 42 - Gráfico dos pontos de monitoramento adquiridos pela análise de componentes principais para o período chuvoso.



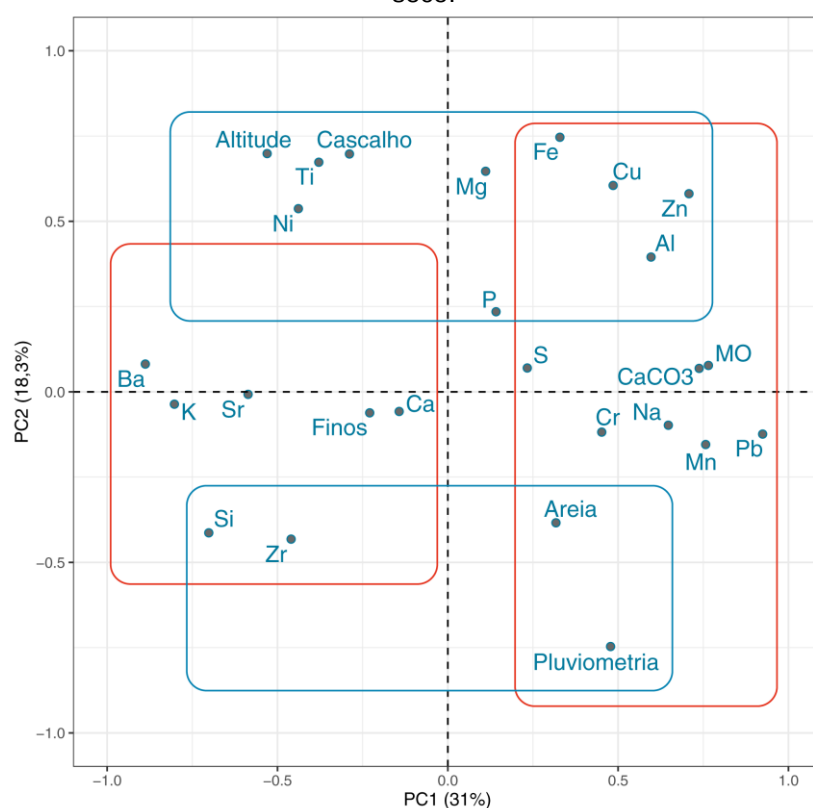
Fonte: O autor (2021).

Para o período seco, a análise dos componentes principais (ACP) demonstrou que PC1 é responsável por 31% da variância dos dados, enquanto PC2 possui 18,3%, sendo o conjunto total de variância dos dados representado por 49,3% (Figura 43).

Para o eixo positivo de PC1 está o grupo composto por areia, pluviometria, MO, CaCO_3 , a maioria dos metais pesados e alguns elementos maiores. O eixo negativo de PC1 corresponde a granulometria de finos ($< 63 \mu\text{m}$) e alguns elementos maiores.

Analisando o eixo positivo de PC2 percebe-se o grupo composto pela altitude, cascalho, alguns elementos maiores e traços. Observa-se dessa forma, sedimentos densos e a possível formação de oxi-hidróxidos de Al e Fe. Da mesma forma, os parâmetros altitude e cascalho podem sugerir que esses sedimentos possuem menor transporte e são encontrados em regiões mais elevadas. Para o eixo negativo de PC2 é constituído pela granulometria areia, pluviometria e os elementos químicos Si e Zr.

Figura 43 - Gráfico dos parâmetros adquiridos pela análise de componentes principais para o período seco.



Fonte: O autor (2021).

O gráfico dos pontos de monitoramento apresenta a formação de dois grupos para os eixos de PC1 e PC2 (Figura 44).

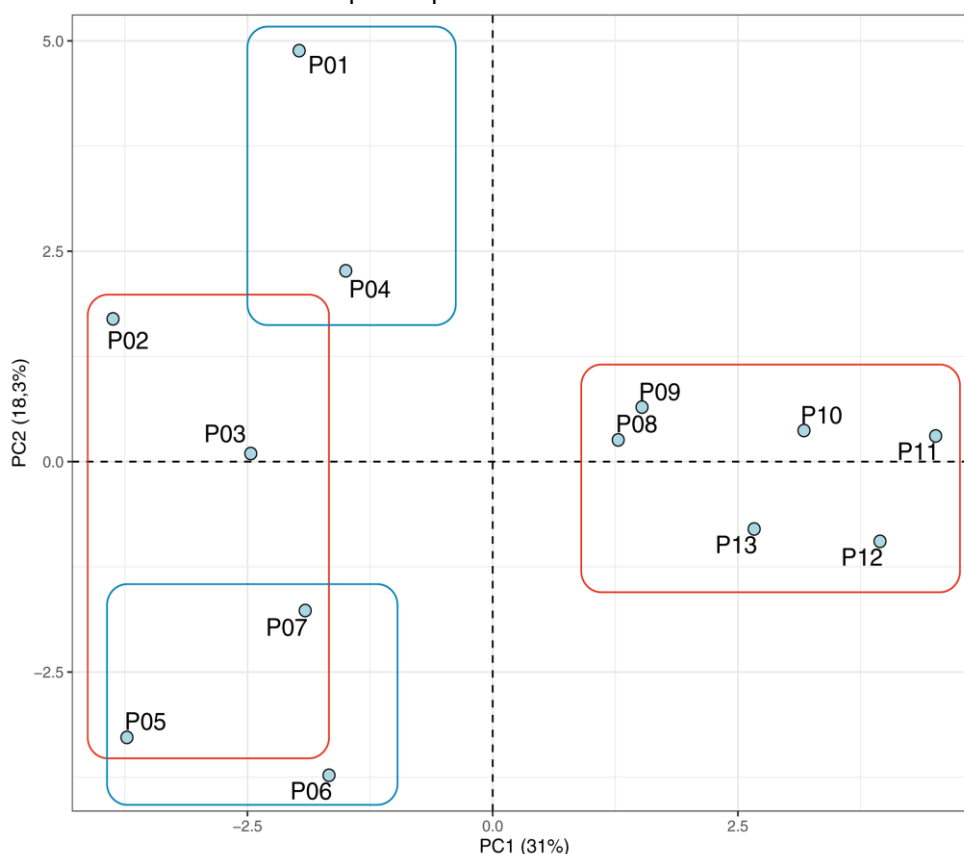
Para o eixo positivo de PC1 o grupo constituído (P8, P9, P10, P11, P12 e P13) são os pontos inseridos na área estuarina do rio Capibaribe e apresentam as maiores influências marinhas. Tais pontos representam regiões menos elevadas e maior influência da pluviometria, MO, CaCO_3 e metais pesados.

O grupo formado no eixo negativo de PC1 (P02, P03, P05 e P07) sugere sedimentos densos devido à presença de Ba e Zr, além de que o Zr está presente

em minerais resistentes (resistente a abrasão) e que contribui no aumento da densidade sedimentar (GARNAR, 1994).

De acordo com o grupo composto no eixo positivo de PC2 (P01 e P04) sugere as regiões com as maiores cotas altimétricas, particularmente para P01, e sedimentos com granulometria maiores e relativamente densos devido à presença do Ti. Enquanto, o eixo negativo de PC2 (P05, P06 e P07) são as regiões com altitudes e pluviometria intermediárias, além de sugerir os locais de transição entre o ambiente fluvial e a zona estuarina.

Figura 44 - Gráfico dos pontos de monitoramento adquiridos pela análise de componentes principais para o período seco.



Fonte: O autor (2021).

Comparando a análise de componentes principais realizada para os períodos chuvoso e seco, pode-se perceber determinados comportamentos.

Observa-se a distinção granulométrica e a densidade dos sedimentos, bem como a influência da altitude e pluviometria na distribuição sedimentar e consequentemente na adsorção dos elementos químicos.

Por meio da análise dos componentes principais foi possível a separação das regiões com maior influência fluvial e estuarina. Os pontos P01, P02, P03 são os locais com característica predominantemente fluvial. Os pontos P04, P05, P06 e P07 são caracterizados como regiões de transição entre o ambiente fluvial e estuarino. Enquanto os pontos P08, P09, P10, P11, P12 e P13 possuem maior influência do ambiente estuarino.

Os óxidos e hidróxidos (Al, Fe e Mn), a matéria orgânica, carbonato de cálcio e os argilominerais são os principais responsáveis pela adsorção dos metais pesados e demais elementos químicos nos sedimentos ao decorrer do rio Capibaribe.

Os sedimentos analisados ao longo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe indicam condições de baixa qualidade ambiental, particularmente os metais pesados por possuírem concentrações elevadas e que ocasionam efeitos adversos à biota aquática. Contudo, através da análise multivariada foi possível a identificação de regiões com níveis de impactos ambientais distintos, dentre elas: (i) Alto impacto ambiental: o grupo constituído por P08 a P13 possui a maior parte dos metais pesados. Este comportamento pode estar associado aos grandes centros urbanos encontrados nessas regiões e sugere a intensa atividade antrópica nesses locais; (ii) Impacto ambiental intermediário: o grupo composto por P01 a P04 possui alguns metais pesados, contudo percebe-se a presença de alguns elementos químicos (Mg, Sr, P, K, Ba, Zr, Ti, Ni, Fe) podem indicar atividades antrópicas originadas de resíduos agrícolas, lançamento de efluentes ou corante têxtil (GHALY et al., 2014; SILVA et al., 2008); (iii) “Baixo” Impacto Ambiental: a região entre P05 a P07 possuem características ambientais relativamente melhores quando comparados aos locais anteriores.

Desta maneira, o uso do solo, processo de urbanização e atividades agroindustriais influenciam diretamente sobre a qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos presentes em uma bacia hidrográfica (DUPASA et al., 2015). Frequentemente em regiões com atividades agrícolas são encontradas altas concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (BU et al., 2014). Contudo, em regiões urbanas e industriais podem ser encontrados impactos ambientais associados à poluição orgânica, por nutrientes e metais pesados (KANG et al., 2010).

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos são influenciados pela sazonalidade, sendo predominantemente encontrados os maiores valores durante o período seco, exceto o parâmetro Eh.

De acordo com os valores de pH e Eh, podem caracterizar um ambiente alcalino com características redutoras a levemente oxidante. Dessa maneira, ao longo dessa pesquisa, os sedimentos coletados no rio Capibaribe tendem a dificultar a mobilidade dos elementos químicos e assim diminuindo a possibilidade de estarem biodisponíveis.

A análise granulométrica dos sedimentos indica a predominância da fração areia, nos períodos analisados. Contudo, são encontradas as maiores quantidades de sedimentos finos (silte e argila) durante o período seco. Esse comportamento indica o menor transporte e maior deposição desta granulometria, o que reflete a hidrodinâmica do rio Capibaribe.

São encontradas as maiores concentrações de matéria orgânica e carbonato de cálcio na região estuarina do rio Capibaribe ao longo do período seco. As elevadas concentrações de matéria orgânica podem sugerir o lançamento de efluentes ricos em matéria orgânica diretamente no rio Capibaribe. Em relação ao carbonato de cálcio pode-se sugerir a contribuição de constituintes geogênicos (rochas e minerais ricos em cálcio), antrópicos (uso de fertilizantes ou material para calagem do solo), biogênicos (restos de carapaças carbonáticas), principalmente para as regiões com predomínio do ambiente fluvial, enquanto à área estuarina existe a grande contribuição da ingressão marinha.

A caracterização mineralógica dos sedimentos através da espectroscopia de reflectância indica comportamento espectral, de forma geral, similar entre as amostras dos períodos chuvoso e seco. Foram identificadas as feições espectrais de absorção associadas a processos de transição eletrônica de íons de ferro férrico (goethita e hematita), além de feições de água e da ligação Al-OH (caulinita e, possivelmente, minerais do grupo da esmectita). Recomenda-se o uso de técnicas complementares, como a difratometria de raios-X, para detalhar a caracterização mineralógica e validar os resultados obtidos através da espectroscopia de reflectância.

Apesar de os sedimentos do rio Capibaribe serem considerados predominantemente arenosos, são encontradas elevadas concentrações de metais pesados. Isso pode ser atribuído à presença de argilominerais, oxi-hidróxido (Al, Fe e Mn), matéria orgânica e carbonato de cálcio que contribuem no processo de adsorção dos elementos químicos.

Verifica-se que os resultados obtidos do fator de enriquecimento apresentam valores elevados, alcançando as classes desde não enriquecido à enriquecimento moderadamente severo. São encontradas as maiores classes de enriquecimento para os elementos Pb e Zn. Para o índice de geoacumulação sugere que os sedimentos ao longo do rio Capibaribe são classificados como extremamente poluídos ($IGEO > 5$).

De forma geral, a concentração dos metais pesados encontra-se acima do ERL. Entretanto, são encontradas concentrações acima do ERM para algumas regiões ao longo do rio Capibaribe. De acordo com os valores estabelecidos pela USEPA, a concentração dos metais pesados encontrados ao longo do rio Capibaribe oferece perigo à biota aquática e possivelmente à saúde humana.

A aplicação da correlação de Pearson e análise de componentes principais sugerem que a matéria orgânica, carbonato de cálcio, os óxidos-hidróxidos (Fe, Al, Mn) e argilominerais são os principais constituintes no processo de adsorção dos elementos químicos.

A análise dos componentes principais possibilitou a diferenciação do comportamento geoquímico, granulométrico e sazonais, além de indicar as regiões com as maiores influências dos ambientes fluvial e/ou estuarino. Os pontos P01 a P03 sugerem ambientes predominantemente fluviais; os pontos P04 a P07 indicam as áreas de transição entre o ambiente fluvial e o estuarino; enquanto os pontos P08 a P13 revelam locais influenciados pelo ambiente estuarino.

De acordo com a análise de componentes principais, para esta pesquisa, o rio Capibaribe possui três regiões com qualidade ambiental distinta. Dessa forma, os pontos P08 a P13 indicam os locais com as maiores concentrações de metais pesados. Os pontos P01 a P04 sugerem as regiões com impactos ambientais intermediários, enquanto os pontos P05 a P07 indicam as áreas com qualidade ambiental ligeiramente melhor quando comparado aos demais pontos de monitoramento.

Nesse contexto, a presente pesquisa conclui que a bacia hidrográfica do rio Capibaribe é um ambiente altamente impactado pelas atividades antrópicas existentes ao longo do seu curso e sugerem-se atividades de fiscalização, educação ambiental e o monitoramento ambiental contínuo desse ecossistema.

REFERÊNCIAS

- ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1–3, p. 227–238, 2008.
- AGUIAR NETO, A. B.; GOMES, D. F.; FREIRE, G. S. S. Níveis e origem do carbonato de cálcio em sedimentos dos manguezais de Icapuí – CE, Nordeste do Brasil. **Revista de Geologia**, v. 21, n. 2, p. 135-146, 2008.
- ALHEIROS, M. M.; FERREIRA, M. G. V. X.; LIMA FILHO, M. F. Mapa Geológico do Recife. Recife, Convênio carta geotécnica da cidade do Recife. FINEP/LSI-DEC-UFPE, escala 1:25.000. 1995.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. London, Blackie Academic & Professional. 1995, 339p.
- ANSCOMBE, F. J. Graphs in Statistical Analysis. **The American Statistician**, v. 27, n. 1, p.17-21, 1973.
- ARRUDA, G. N. 2010. **Avaliação das concentrações recentes e históricas de metais pesados nos sedimentos de fundo do estuário do rio Formoso, Pernambuco**. 2010. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p.145. 2010.
- BAPTISTA NETO, J. A.; PEREIRA, E.; SILVA, C. G. Sedimentos de escoamento superficial urbano. *In: Poluição Marinha* (ed.) BAPTISTA NETO, J. A., WALLNERKERSANACH, M., PATCHINEELAM, S. M.. Interciência, 2008, 400p.
- BARROS, C. B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 175–177, 2002.
- BIRCH, G. F.; DAVIES, K. I. A scheme for assessing human impact and sediment quality in coastal waterways. *In: Proceedings of the Coastal GIS Conference*. 2003. p. 371-380.
- BLEAM, W. Soil and Environmental Chemistry. *In: Soil and Environmental Chemistry*. 2. ed. Elsevier. 2017. p. 445–489.
- BRASIL. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. 2014. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf. Acesso em: 17 dez. 2019.
- BRAYNER, F. M. M.; BARBOSA, A. M. F.; SILVA, H. K. P.; MELO, V. Behaviour of heavy metals in the estuarine area of the Capibaribe River in the Northeast of Brazil. **Journal de Physique IV (Proceedings)**, v. 107, n. 4, p. 221–225, 2003.

BU, H.; MENG, W.; ZHANG, Y.; WAN, J. Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China. **Ecological Indicators**, v. 41, n.1, p. 187-197, 2014.

BUONORA, E. **Monitoramento geoquímico e ambiental da qualidade dos sedimentos no rio Ipojuca no polo têxtil do agreste de Pernambuco – Brasil**. 2019. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, p.55. 2019.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. **Bioestatística: princípios e aplicações**. 4. ed. Artmed. 2009, 264p.

CANTERAS, F. B. **Avaliação da qualidade do ar na cidade de Limeira (SP) empregando a fluorescência de raios-X por reflexão total com radiação sincrotron**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, SP, p.186. 2010.

CARMO, M.; BOAVENTURA, G. R.; ANGÉLICA, R. S. Estudo geoquímico de sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF. **Geochimica**, v. 17, n. 2, p. 106–120, 2012.

CETESB. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo. 2015. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2014_Partel_versão2015_Web.pdf. Acesso em: 17 dez. 2019.

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environ Int**, v. 33, n. 1, p. 492–501, 2007.

CHAPMAN, D. **Water quality assessment: a guide to the use of biota sediments and water in environmental monitoring**. 2. ed. University Press, Cambridge. 1992, 609p.

CLARK, R. N. **Spectroscopy of rocks and minerals and principles of spectroscopy**, in Rencz, A. N., org, Remote Sensing for Earth Sciences: Manual of Remote Sensing, 3. ed., v. 3: Nova Iorque, John Wiley and Sons, p. 3-58, 1999.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, seção 1, p. 58-63, 2005.

CONNOR, N. P.; SARRANO, S.; FRANTZ, D. E.; BUSHAW-NEWTON, K. L.; MACAVOY, S. E. Geochemical characteristics of an urban river: Influences of an anthropogenic landscape. **Applied Geochemistry**, v. 47, p. 209–216, 2014.

CORNU, S.; LUCAS, Y.; LEBON, E.; AMBROSI, J. P.; LUIZÃO, F.; ROUILLER, J.; BONNAY, M.; NEAL, C. Evidence of titanium mobility in soil profile Manaus, central Amazonia. **Geoderma**, v. 91, n.1, p. 281-295, 1999.

CORTECCI, G. Geologia e saúde. 2000. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/geosaude.pdf. Acesso em: 10 jan. 2019

CPRH (Companhia Pernambucana do Meio Ambiente). Relatório bacias hidrográficas. 2018. Disponível em: http://www.cprh.pe.gov.br/Controle_Ambiental/monitoramento/qualidade_da_agua/bacias_hidrograficas/relatorio_bacias_hidrograficas/41786%3B63044%3B4803010202%3B0%3B0.asp. Acesso em 26 de abril de 2020.

CPRH (Companhia Pernambucana do Meio Ambiente). 2019. Disponível em: http://www.cprh.pe.gov.br/ARQUIVOS_ANEXO/Produto1_riocapibaribe_final;10;20200110.pdf. Acesso em: 16 de novembro de 2020.

CPRM. Diagnóstico do município de Limoeiro. 2005a. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16481/REL_Limoeiro.pdf?sequence=1. Acesso em: 02 de fevereiro de 2020.

CPRM. Diagnóstico do município de Paudalho. 2005b. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16561/Rel_Paudalho.pdf?sequence=1. Acesso em: 02 de fevereiro de 2020.

CPRM. Diagnóstico do município de São Lourenço da Mata. 2005c. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16865/Rel_S%C3%A3o%20Louren%C3%A7o%20da%20Mata.pdf?sequence=1. Acesso em: 03 de fevereiro de 2020.

CPRM. DIAGNÓSTICO DO MUNICÍPIO de Toritama. 2005d. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16986/Rel_Toritama.pdf?sequence=1. Acesso em: 03 de fevereiro de 2020.

CPRM. Diagnóstico do município Santa Cruz do Capibaribe. 2005e. Disponível em: http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16986/Rel_TCPRM.%20DIAGN%C3%93STICO%20DO%20MUNIC%C3%8DPIO%20Santa%20Cruz%20do%20Capibaribeoritama.pdf?sequence=1. Acesso em: 05 fevereiro de 2020.

CRUZ, M. A. S.; SANTOS, L. T. S. O.; LIMA, L. G. L. M.; JESUS, T. B. Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n.1, p. 49-62, 2013.

DALLAS, H. F.; DAY, J. A. **The Effect of Water Quality Variables on Aquatic Ecosystems : A review**. 1. ed. Freshwater Research Unit, University of Cape Town. 2004, 224p.

DIN, Z. B. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 10, p. 484–491, 1992.

DIXIT, P. R.; KAR, B. B.; CHATTOPADHYAY, P.; PANDA, C. R. Seasonal Variation of the Physicochemical Properties of Water Samples in Mahanadi Estuary, East Coast of India. **Journal of Environmental Protection**, v. 04, n. 08, p. 843–848, 2013.

DUFFUS, J. H. Heavy metals - A meaningless term. **Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p.793-807, 2002.

DUPAS, R.; DELMAS, M.; MARCEL, D. J.; GARNIER, J. A.; MOATAR, F.; GASCUEL-ODOUX, C. Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. **Ecological Indicators**, v. 48, n. 1, p. 396–407, 2015.

ESTEVEZ, F. A. FUNDAMENTOS DE LIMNOLOGIA. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FÁVERO, L. P. L.; BELFIORE, P. P.; SILVA, F. L.; CHAN, B. L. **Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões**. Elsevier. 2009, 646p.

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, A. C.; DEMÉTRIO, J. G. A. 2008. **Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro, CPRM:LABHID. 2008, 812p.

FEITOSA, F. A. N.; NASCIMENTO, F. C. R.; COSTA, K. M. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos na bacia do Pina (Recife – PE). **Tropical Oceanography**, v. 27, n. 2, p. 1–13, 1999.

FEREIRA, R. V. et al. Origem das Paisagens. *In*: Torres, F.S. e Pfaltzgraff, P.A.S. 2014. **Geodiversidade do Estado de Pernambuco**. Recife: CPRM, 2014, 282 p.

FERNANDES, V. A.; EGLER, S. G.; CESAR, R. G. Distribuição de mercúrio, zinco e cobre em solos e sedimentos fluviais de corrente em antiga área de garimpo de ouro em Descoberto, MG. *In*: **Jornada de Iniciação Científica**, 16., Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. et al. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n.2, p. 245-257, 2004.

FERREIRA, Q. C. G. **Estudo da mobilidade química de elementos maiores e traços em saprólito de gnaiss no aterro sanitário (ctrs-br040) de Belo Horizonte (MG)**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2012.

FETTER C. W. **Contaminant Hydrogeology**. 1. ed. Macmillan Publishing Company, U.S. 1993, 458p.

FIA, R.; TADEU, H.; MENEZES, J. P.; FIA, F. R. L.; OLIVEIRA, L. F. C. Qualidade da água de um ecossistema lótico urbano. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 1, p. 267–275, 2015.

FILHO, D. B. F.; JÚNIOR, J. A. D. S. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. 1, p. 115–146, 2009.

FOLK, R. L. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. **Journal of Geology**, v. 62, n. 4, p.344-359, 1954.

FORTESCUE, J. A. C. Landscape geochemistry : retrospect and prospectm-1990. **Applied Geochemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–53, 1992.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. 1. ed. Prentice Hall, Englewood Clifffis. 1979, 555p.

GAARDER, J. **O mundo de Sofia** : romance da história da filosofia / Jostein Gaarder; tradução do norueguês Leonardo Pinto Silva. — 1ª- ed. — São Paulo : Companhia das Letras, 2012. Título original: Sofies Werden

GALUSZKA, A. Different approaches in using and understanding the term “Geochemical Background”- pratical implications for environmental studies. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 16, n. 1, p. 389–395, 2007.

GANGWAR, R. K.; SINGH, J.; SINGH, A. P.; SINGH, D. P. Assessment of Water Quality Index: A Case Study of River Ramganga at Bareilly U.P. India. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 4, n. 9, 2013.

GARNAR, T. E. Zirconium and hafnium minerals. *In*: **Industrial Minerals and Rocks**. Indiana: Donald D. Carr Senior Editor, 1994. 6. ed, p. 1159-1165.

GEBREYOHANNES, F.; GEBREKUDAN, A.; HADERA, A.; ESTIFANOS, S. Investigations of Physico-Chemical Parameters and its Pollution Implications of Elala River, Mekelle, Tigray, Ethiopia. **Momona Ethiopian Journal of Science**, v. 7, n. 2, p. 18, 2015.

GENÚ, A. M.; DEMATTÊ, J. A. M.; FIORIO, P. R. Spectral analysis of soils Mogi-Guaçu (SP) Region. **Semina: ciências agrárias**, v. 31, n.1, p. 1235-1244, 2010.

HOGAN, J. F. et al. Geologic origins of salinization in a semi-arid river: The role of sedimentary basin brines. **Geology**, v. 35, n. 12, p. 1063–1066, 2007.

HUNT, G. R. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v. 42, n. 1, p. 501-513, 1977.

JENKINS, R; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. Marcel Dekker, Nova Iorque, 1981, 588 p.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.

KANG, J. H.; LEE, S. W.; CHO, K. H.; KI, S. J.; CHA, S. M.; KIM, J. H. Linking land-use type and stream water quality using spatial data of fecal indicator bacteria and heavy metals in the Yeongsan river basin. **Water Research**, v. 44, p. 4.143-4.157, 2010.

KEMPER, T.; VELASCO, F. Estimative of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 2742-2747, 2002.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2. ed. Malden, MA, EUA: Logman Scientific & Technical, 2005, 448p.

KRAUSKOPF, K. **Introduction to Geochemistry**. 2. ed. United States of America: McGraw-Hill international series in the earth and planetary sciences, 1979, 640p.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. Singapore, McGraw-Hill, Inc. 1994, 1146p.

LARSONNEUR, C.; BOUYASSE, P.; AUFFRET, J. P. The superficial sediments of the English Channel and its Western Approaches. **Sedimentology**, v. 29, n. 6, p. 851–864, 1982.

LEWIS, E. L. The practical salinity scale of 1978 and its antecedents. **Marine Geodesy**, v. 5, n. 4, p. 350–357, 1982.

LICHT, O. A. B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil**. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, 2001.

LIMA, E. A. M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

LIMA, R. S. **Qualidade da água dos reservatórios situados na bacia hidrográfica dos rios Piauí-Real: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e razões iônicas**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, 2015.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L.D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 03, p. 353–364, 2012.

MACIEL, D. C. **Avaliação da contaminação do sistema estuarino do rio Capibaribe através da tríade da qualidade do sedimento**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 211p. 2015.

MARQUES, J. S. J.; RANGEL, T. P.; BRITO, E. P.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B; GOBO, A. A. R. Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE - Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 11, n. 4, p. 379–387, 2011.

MARQUES, W. S. **Geoquímica de carbonatos da plataforma continental Nordeste do Brasil**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 117p. 2008.

MASTER, L.; FLACK S. R.; STEIN, B. A. **Rivers of Life: Critical Watersheds for Protecting Freshwater Biodiversity**. The Nature Conservancy: Arlington, Virginia. 1998, 71p.

MCBRIDE M. B. 1994. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University Press. 1994, 406p.

MEDEIROS, V. C.; CAVALCANTE, R.; CUNHA, A. L. C., DANTAS A. R., COSTA, A. P.; BRITO, A.; ROBDRIGUES, J. B.; SILVA, M. A. O furo estratigráfico de Riacho Fechado (Currais Novos/RN), Domínio Rio Piranhas-Seridó (Província Borborema, NE Brasil): Procedimentos e Resultados. **Estudos Geológicos (UFPE)**, v. 27, n.3, p. 3-44, 2017.

MILAZZO, A.; CRUZ, M. J. M.; MELO, E. G. V. Physicochemical parameters in estuarine zones of the Todos os Santos Bay in Bahia, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 2, p. 202–212, 2016.

MISHRA, S. R.; SAKSENA, D. N. Pollutional ecology with reference to physicochemical characteristics of Morar (Kalpi) river, Gwalior (M.P.). In: **Current trends in limnology** (Ed.: Nalin K. Shastree). Narendra Publishing House Delhi, India. p.159-184. 1991.

MORRISON, G.; FATOKI, O. S.; PEARSSON, L.; EKBKRG, A. Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River - pH, electrical conductivity, oxygen- demanding substance (COD) and nutrients. **Water SA**, v. 27, n. 4, p. 475–480, 2001.

MÜLLER, G. Schwermetalle in den sedimenten des rheins-veränderungen seit. **Umschav**. v. 79, p. 133-149, 1979.

NALDI, M. C.; CAMPELLO, R. J. G. B.; HRUSCHKA, E. R.; CARVALHO, A. C. P. L. F. Efficiency issues of evolutionary k-means. **Applied Soft Computing**, v. 11, n. 2, p. 1938-1952, 2011.

NAZIR, R. et al. Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 7, n. 3, p. 89–97, 2015.

NORONHA, T. J. M.; SILVA, H. K. P.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação das concentrações de metais pesados em sedimentos do estuário do rio Timbó, Pernambuco-Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 44, n. 2, p. 70–82, 2011.

OLIVEIRA, T. S., BARCELLOS, R. L., SCHETTINI, A. F., CAMARGO, P. B. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 3, p. 399–411, 2014.

PANDEY, L. K.; PARK, L.; SON, D. H.; KIM, W.; ISLAM, MD. S.; CHOI, S.; LEE, H., HAN, T. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. **Science of the Total Environment**, v. 651, n.1, p. 323–333, 2019.

PARDAL, E. C. **Aspectos sedimentológicos e geoquímicos do estuário do rio Capibaribe, Recife, Pernambuco**. 2019. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

PEIJNENBURG, W. J. G. M.; POSTHUMA, L.; EIJSACKERS, H. J.; ALLEN, H. E. A Conceptual Framework for Implementation of Bioavailability of Metals for Environmental Management Purposes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, n. 2, p. 163–172, 1997.

PEIJNENBURG, W. J. G. M.; ZABLOTSKAJA, M.; VIJVER, M. G. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 67, p. 163–179, 2007.

PEREIRA, R. S. Poluição hídrica: causas e consequências. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004.

POHLAND, F. G. Fundamental principles, management strategies for landfill codisposal practices. In: **Proceeding of the Third International Landfill Symposium**, Sardinia 91, Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy, pp. 1445–1460. 1991.

PONTUAL, S.; MERRY, N.; GAMSON, P. **Spectral interpretation - field manual. GMEX. Spectral analysis guides for mineral exploration**: Victoria, AusSpec International Pty. Ltd., 2008.189 p.

PRABHAHAR, C.; SALESHRANI, K.; THARMARAJ, K. Seasonal Variation in Physico-Chemical Parameters of Palar River in and Around Vaniyambadi Segment, Vellore District, Tamil Nadu, India. **International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives**, v. 3, n. 1, p. 99–104, 2012.

R Team. (2020). RStudio: integrated development for R. Boston, MA: RStudio.
REBOUÇAS, R., BRAGA, B., TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação**. 3 ed. São Paulo: Escrituras. 2006, 255p.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist**. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: SpringerVerlag.1998, 398p.

RÉGIS, C. G., SOUZA-SANTOS, L. P., YOGUI, G. T., MORAES, A. S., SCHETTINI, C. A. F. Use of *Tisbe biminiensis* nauplii in ecotoxicological tests and geochemical analyses to assess the sediment quality of a tropical urban estuary in northeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, 45–55, 2018.

RESENDE, J. S. S. **Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

ROSE, A. W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. **Geochemistry in mineral exploration**. 2. ed. New York: Academic Press. 1979, 657p.

SALGUEIRO, J. H. B.; PINTO, E. J. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Tendência de índices pluviométricos na bacia do rio Capibaribe-PE e sua influência na gestão dos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 7, n. 5, p. 1002–1014, 2014.

SCAPIN, M.; SALVADOR, V.; LIMA, N.; SCAPIN, V. Análise quantitativa de solo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (WDXRFs). **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 4, n. 3, p.1007-1014, 2002.

SCHETTINI, C. A. F.; MIRANDA, J. B.; VALLE-LEVINSON, A.; TRUCCOLO, C. E.; DOMINGUES, E. C. The circulation of the lower Capibaribe Estuary (Brazil) and its implications for the transport of scalars. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 3, p. 263–276, 2016.

SCHROPP, S. J.; LEWIS F. G.; WINDOW, H. L.; RYAN, J. A.; CLADER, F. D.; BURNEY, L. C. Interpretation of metal concentrations in Estuarine Sediments of Florida using Aluminium as a Reference Element. **Estuaries**, v. 13:, n.1, p. 227-235, 1990.

SENA, C. P. S. **Análise química de produtos de incrustação em dutos de petróleo por espectrometria de fluorescência de raios X**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SILVA, C. G.; FIGUEIREDO, A. G.; BREHME, I. Granulados litoclásticos. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, n. 3, p. 319–326, 2000.

SILVA, F. L.; MOITAS, M. L.; BIANCHINI JÚNIOR, I.; CUNHA-SANTINO, M. B. Qualidade dos sedimentos do rio Monjolinho: índice de geoacumulação. **Revista Cincia, Tecnologia & Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 79–87, 2016.

SILVA, H. K. P. **Concentrações de metais pesados nos sedimentos do estuário do rio Capibaribe, na região metropolitana do Recife (RMR) – Pernambuco, Brasil.** 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

SILVA, W. L.; MACHADO, W.; MATOS, R. H. R. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1490-1500, 2008.

SINEX, S. A.; WRIGHT, D. A. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 19, n. 9, p. 425–431, 1988.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis.** 7. ed. Cengage Learning, 2017, 992p.

SOARES, M. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOL, M. L. Análise Geoquímica dos Sedimentos de Fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre - RS. **Pesquisas em Geociências**, v. 31, n. 1, p. 39–50, 2004.

SOUZA, N. G. **Estudo geoquímico e geocronológico dos sedimentos de fundo do sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco.** 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SRH. Plano Hidroambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Capibaribe: Resumo Executivo/Projetos Técnicos. Recife. 2010.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia.** 1. ed. E. Blucher, São Paulo, SP, Brasil. 1973, 370p.

SZEFER, P.; GLASBY, G. P.; STUBEN, D.; KUSAK, A.; BERNER, Z.; NEUMANN, T.; WARZOGA, J. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2785–2798, 1999.

TABOADA, T.; CORTIZAS, A. M.; GARCIA, C.; García-Rodeja E. Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. **Geoderma**, v.131, n. 1, p. 218-236, 2006.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273–1285, 1964.

THOMAS, R.; MEYBECK, M. **The use of particulate material. Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring.** Chapter 4; D. Chapman (Ed.). London (UK), UNESCO/WHO/UNEP, (2nd ed.). 1996.

TUKURA, B. W.; GIMBA, C.E.; NDUKWE, I.G.; KIM, B.C. Physicochemical Characteristics of Water and Sediment in Mada River, Nasarawa State, Nigeria. **International Journal of Environment and Bioenergy**, v. 2012, n. 3, p. 170–178, 2012.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of some major elements of the Earth's crust. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 72, n. 2, p. 175–192, 1961.

USEPA. EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. Washington, USEPA, EPA-823-R-98-001.1998.

VAN DER MEER F.; DE JONG, S. **Imaging spectrometry: Basic principles and prospective applications**: Springer Netherlands, 2006. 451p.

VAN DER WEIJDEN, C. H.; VAN DER WEIJDEN, R. Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. **Chemical Geology**, v. 125, n.1, p.149-167, 1995.

VARELLA, C. A. A. Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias. 2008. Disponível em: http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/varella/Downloads/multivariada_aplicada_as_ciencias_agrarias/Aulas/analise_de_componentes_principais.pdf. Acesso em: 14 jan. 2020.

VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. 1. ed. UFSM, CCNE. 2005, 215p.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. 1. ed. Boston. CRC Press, Inc. 1990, 396p.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. **Journal of Geology**, v. 30, p. 377–392, 1922.

WOOD, J. M. Biological cycles for toxic elements in the environment. **Science**, v. 183, n. 1, p. 1049-1052, 1974.

XAVIER, D. A. **Sedimentação recente do médio e baixo estuário do rio Capibaribe – Recife – Pernambuco**. 2017. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

XAVIER, D. A.; SCHETTINI, C. A.; FRANÇA, E. J.; FIGUEIRA, R. C.; BARCELLOS, R. L. Determination of geochemical background values on a tropical estuarine system in a densely urban area. Case study: Capibaribe estuary, Northeastern Brazil. **Marine Pollution**, v. 123, n.2, p. 381-386, 2017.

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. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 115–124, 2015.

ZAMBELLO, F. R. **Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios x**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, 2001.

ZANARDI-LAMARDO, E.; NÓBREGA, A. S. C.; SANTOS, R. H. A.; MACIEL, D. C. Fontes e níveis de Contaminação do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (Pernambuco/Brasil). **Tropical Oceanography**, v. 44, n. 2, p. 15, 2016.

ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 2: Dispersão de energia. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 30, n. 12, p.1441-1452, 1995.

APÊNDICE A - ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DE SEDIMENTOS DA REGIÃO DO RIO CAPIBARIBE, DE ÉPOCA CHUVOSA E SECA, E PRINCIPAIS FEIÇÕES DE ABSORÇÃO INTERPRETADAS.

