

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

JOSINEIDE BRAZ DE MIRANDA

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS
MÉDIO-ESTUARINOS DO RIO GOIANA- PERNAMBUCO, NOS TRÊS
ÚLTIMOS SÉCULOS

RECIFE-PE

2016

JOSINEIDE BRAZ DE MIRANDA

**EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS
MÉDIO-ESTUARINOS DO RIO GOIANA- PERNAMBUCO, NOS TRÊS
ÚLTIMOS SÉCULOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Geociências, área de concentração Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor - UFPE

Coorientadora: Profa. Dra. Eliete Zanardi - Lamardo - UFPE

RECIFE

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

M672e Miranda, Josineide Braz de.

Evolução geoquímica e ambiental dos sedimentos médio-estuarinos do Rio Goiana- Pernambuco, nos três últimos séculos / Josineide Braz de Miranda. - 2016.

152folhas, Il.; Tabs. e Abr. Sigl.

Orientador: Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, CTG.
Programa de Pós-Graduação Geociências, 2016.

Inclui Referências e Anexo.

1. Geociências. 2. Sedimentos estuarinos. 3. Geoquímica. 4. Geocronologia. 5. Metais Traço. 6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). I. Menor, Eldemar de Albuquerque. (Orientador). II. Lamardo, Eliete Zanardi (Coorientadora). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-182

JOSINEIDE BRAZ DE MIRANDA

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS MÉDIO-ESTUARINOS DO RIO GOIANA, PERNAMBUCO, NOS TRÊS ÚLTIMOS SÉCULOS

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

Aprovada em:12/05/2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. George Satander Sá Freire (Examinador Externo)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima (examinador Externo)
Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-SUREG/RE

A meu esposo Francismar Lira
*Companheiro em todos os meus momentos..
de amor...de dor... de vitórias*

A meu filho Jorge Bernardo
*Suporte da minha vida, no qual sempre me vejo...
me encontro ... e me completo.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

O período de pesquisa no doutorado que culmina na elaboração desta tese simbolizou uma longa caminhada repleta de desafios, dificuldades, surpresas, decepções, alegrias e, sobretudo, vitórias. Passar por cada etapa só foi possível graças ao apoio recebido de inúmeras pessoas. Impossível falar de todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração dessa pesquisa, mas, quero expressar minha profunda gratidão:

Ao Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor, pela elevada competência, conhecimento e ensinamentos na orientação, fundamentais para tornar este doutorado uma importante experiência de aprendizagem.

A Profa. Dra. Eliete Zanardi-Lamardo, pelo acolhimento no OrganoMAR, profissionalismo e todos conhecimentos e ensinamentos passados durante a co-orientação

Ao IFPE *Campus* Pesqueira, minha “casa” profissional, por acreditar no meu potencial e conceder o afastamento das minhas atividades para que eu pudesse me dedicar aos estudos do doutorado.

Às “minhas” forças motrizes, amigas que fiz durante este período acadêmico, minha amiga Betânia Pontes, que tanto me ajudou na árdua expedição de campo, nas confecções do mapa e que sempre me apoiou e me encorajou nos momentos mais difíceis dessa jornada e a minha amiga Maria José Lacerda por ouvir minhas queixas, meus desabaços, aflições e pelo constante incentivo e apoio.

Aos amigos queridos que fiz no período que passei no OrganoMAR, Amanda Alves, Amanda Tavares, Carolina Cabral, Daniele Miranda, Jessica Resende, a doce Jéssica Moura, Roxanny Hellen, Nicole Fravod, Nikon Craveiro. Obrigada pelas agradáveis horas passadas no laboratório, que tanto me ajudaram, alegraram-me e diminuíram as angústias do período. Em especial a Bruno Varela, pela sempre disposição em ajudar, mesmo estando muito atarefado e a querida Daniele Maciel (que tem um coração maior que ela), por toda ajuda, pelo apoio no laboratório, na interpretação de dados, e nos momentos mais críticos. Pelo seu maravilhoso bom humor e palavras de apoio.

Aos professores do departamento de Geociências, em especial a Profa. Dra. Lucia Mafra Valença e ao Prof. Dr. e poeta Gorki Mariano, professores competentes

e profissionais na sua essência, que sempre trataram a todos com imenso respeito e atenção, sem distinções.

Ao secretário da pós-graduação Igor Bandin pela sempre educação e gentileza, tentando solucionar as solicitações de todos no menor tempo e da melhor forma possível.

A querida amiga Rogéria Sá que desde a graduação se preocupa comigo, acompanha minhas lutas e compartilha comigo as vitórias. Obrigada Ró, por nunca esquecer de mim!

Ao meu querido e maravilhoso esposo Francismar Leandro e ao meu amado filho Jorge Bernardo, por compreenderem minha ausência, serem meu suporte emocional, minha base de sustentação e por acreditarem em meus sonhos.

E por fim, ao ser maior, por sempre dar-me força e fé para não desmoronar frente aos obstáculos, fazendo-me acreditar sempre na vida.

"Ninguém pode banhar-se duas vezes no mesmo rio, porque o rio de ontem não é o rio de hoje e não será o de amanhã. Tudo flui nada persiste nem permanece o mesmo"

Heráclito de Éfeso

RESUMO

A evolução sedimentológica e geoquímica da Bacia Hidrográfica do Rio Goiana (Pernambuco-Brasil) é abordada nesta pesquisa cobrindo cerca de 300 anos de sua história. Os resultados são suportados por análises em testemunhos de perfil de fundo realizado no médio estuário deste rio, a 10 km da foz. As determinações em sedimento total envolvem: granulometria, análises óxidos fundamentais/elementos traços, DRX, análises CNH, matéria orgânica, análises de hidrocarbonetos (HPAs), além de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, razão C/N e datações ^{210}Pb e ^{14}C . Os resultados permitiram compartimentar o desenvolvimento sedimentar/geoquímico em 3 estágios: séculos XX-XXI, século XIX, séculos XVIII-XIX, sobrepondo-se sobre registros pré-antropocênicos. Os principais incidentes climatológicos (enchentes de 1899 e 2011) e grandes secas (1824-1825 e 1877-1879), mostraram assinaturas características sedimentares, mineralógicas e geoquímicas, notando-se ainda um registro de perturbação sedimentológica/geoquímica no início do século XVIII, supostamente resultante da reforma no porto local. A natureza desses registros é discutida também, com referência aos principais contaminantes químicos tóxicos (metais e HPAs). Constatou-se que as contaminações de Ni-Cr são crônicas nesta bacia, desde séculos atrás, e que as concentrações de Hg, embora abaixo dos limiares recomendados pela USEPA/CCME, mostram evidências de insuficiente complexação no sistema. A vegetação predominante na área desde o século XVIII é arbórea, e a expansão do cultivo de cana-de-açúcar não foi suficiente para afetar o padrão vigente de $\delta^{13}\text{C}$. As fontes dos HPAs para o estuário têm predomínio pirotécnico, derivado da combustão da biomassa, do carvão e, principalmente, de combustíveis fósseis.

Palavras-Chave: Sedimentos estuarinos. Geoquímica. Geocronologia. Metais Traço. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

ABSTRACT

Sedimentological and geochemical evolution of estuarine of the Goiana River (Pernambuco, Brazil) is presented in this research covering 300 years of the history. The results are supported by analysis in core sediments performed at the middle estuary, 10 km from the mouth. The determinations in the total sediment involves: particle size, oxides/trace elements analysis, XRD, CNH, organic matter – polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ determinations, C/N ratios and ^{210}Pb and ^{14}C dating. The results allow to the segmentation of the sedimentary/geochemistry development in 3 stages: XX-XXI centuries, XIX century, and XVIII-XIX centuries, overlapping records of the Anthropocene. The main climatological events (floods: 1899 and 2011); severe droughts (1824-1825 and 1877-1879), showed characteristics sedimentary records, mineralogical and geochemical signatures, noting also a signaling of sedimentological/geochemistry disturbance at the beginning of the XVIII century, supposed from local harbor improvement. The nature of these registers is discussed also with reference to the main chemical contaminants with potential toxicity (metals and PAHs). Conclusively, the Ni-Cr contaminations are chronic in this basin since centuries ago, and more recent Hg concentrations also, although when these concentration are below the thresholds recommended by USEPA/CCME. These evidences points to insufficient complexation in the studied aquatic system. The predominant vegetation in the area since the XVIII century is of arboreal characteristic, but the expansion of sugarcane cultivation was not enough to affect the current pattern of $\delta^{13}\text{C}$. The main sources PAHs to the estuary are pyrogenic, predominantly derived from the combustion of biomass, coal and especially fossil fuels.

Key words: Estuarine sediments. Estuary. Geochemistry. Geochronology. Trace metals. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Valores Isotópicos do carbono característico dos diferentes ciclos fotossintéticos (C ₃ , C ₄ , CAM)	30
Figura 2: Estrutura e efeito dos 16 HPAs considerados prioritários segundo a USEPA.....	33
Figura 3: Ciclo hidrogeoquímico do ²¹⁰ Pb no meio ambiente.....	40
Figura 4: Diagrama indicando a formação natural do ¹⁴ C na alta atmosfera, sua incorporação nos seres vivos e o decaimento radioativo após a morte dos mesmos	42
Figura 5: Foto do antigo porto de Goiana	44
Figura 6: Vila Operária de Goiana em 1921(A) e em 2004(B)	45
Figura 7: Bacia do Paraíba e suas subdivisões.....	46
Figura 8: Carta Estratigráfica da Bacia da Paraíba	48
Figura 9: Evolução demográfica do Município de Goiana de 1940 até 2010 com estimativa para 2014.....	50
Figura 10: Percentual da área territorial do município de Goiana-PE com cultivo de cana-de-açúcar de 1998 a 2010(A,B) e Produção da cana-de açúcar (t) no município(C).....	51
Figura 11: Bacia Hidrográfica do Rio Goiana e os Municípios que a compoem.....	53
Figura 12: Estrutura pedológica da Bacia Hidrográfica do Rio Goiana-PE	54
Figura 13: Mapa hipsométrico da bacia hidrográfica do rio Goiana-PE com pontos de monitoramento pluviométrico	55
Figura 14: Diagrama Unifilar da Localização das atividades industriais, canavieiras e pecuárias localizadas ao longo da Bacia do Rio Goiana	56
Figura 15: Uso do solo na Bacia hidrográfica do Rio Goiana	57
Figura 16: Localização do Estuário do Rio Goiana-PE.....	59
Figura 17 Localização do Estuário do Rio Goiana, estação de amostragem e suas ocupações industriais e populacionais no entorno	60
Figura 18: Testemunho de sedimento destinado às análises granulométricas, análises de óxidos e elementos traço, e análises de DRX	62
Figura 19: Testemunho de sedimento destinado à quantificação de MO, análises C-N-H, Análises geocronológicas de ²¹⁰ Pb e as análises de HPAs.....	62
Figura 20: Porcentagem de Areia, Silte e Argila no perfil sedimentar do Rio Goiana.....	74
Figura 21: Variação dos sedimentos finos de acordo com a profundidade o perfil sedimentar do Rio Goiana.....	76
Figura 22: Variação (estequiométrica) da %MO, e da % de sedimentos finos ao longo do perfil sedimentar estuarino do Rio Goiana.	81
Figura 23: Variação da Razão C/N ao longo do perfil estuarino do Rio Goiana.....	83
Figura 24: Variação do teor de δ ¹³ C e δ ¹⁵ N ao longo do perfil estuarino do Rio Goiana	85
Figura 25: Difratoograma do sedimento total (ST), horizonte RG-04 (9 - 12 cm).....	86
Figura 26: Composição Mineralógica dos sedimentos Totais do perfil do Rio Goiana, em relação ao quartzo, caulinita, feldspato e MO.....	90

Figura 27: Distribuição percentual do MnO, MgO e P ₂ O ₅ ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana.....	92
Figura 28 Matriz de Correlação das principais frações constituintes e elementos traço selecionados, no perfil de fundo estuarino do Rio Goiana (médio estuário)	95
Figura 29: Distribuição do quartzo, argilomineral (caulinita), P ₂ O ₅ (apatita) e Fe ₂ O ₃ (hematita) ao longo do perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana	96
Figura 30: Indicação dos pontos de amostragem dos testemunhos deste estudo, de Souza (2013) e Garlipp et al, (2010) no estuário do rio Goiana	100
Figura 31: Distribuição da concentração do Pb (μ g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (Argilomineral + hematita+ MO) (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)	101
Figura 32: Distribuição da concentração do Co (μ.g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a); Fator de Enriquecimento (b) concentração equalizada nas frações complexantes (Argilomineral+ hematita+ MO)(c); e nível de toxicidade (d)	103
Figura 33: Distribuição da concentração do Cu (μ g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)	105
Figura 34: Distribuição da concentração do Cr (μg g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes(b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)	107
Figura 35: Distribuição da concentração do Hg (ng g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar comparadas com o TEL e ERL (a), Fator de Enriquecimento (b) concentração equalizada nas frações complexantes(c)	109
Figura 36: Distribuição da concentração do Ni (μg g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes(b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)	110
Figura 37 :Distribuição da concentração do Zn (μ g ⁻¹) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)	112
Figura 38: Concentração de HPAs Total no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana	115
Figura 39: Distribuição dos HPAs de Baixa Massa Molecular (BMM) e Alta massa Molecular (AMM) ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana.....	119
Figura 40: Distribuição dos HPAs pesados (4,5 e 6 anéis) ao longo do testemunho do Rio Goiana	121
Figura 41: Distribuição dos HPAs de baixa massa molecular ao longo do testemunho do estuário do Rio Goiana-PE.....	123
Figura 42: Distribuição individual dos HPAs leves no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana-PE comparando-os com os valores do TEL (CCME, 2002).....	124
Figura 43: Distribuição individual dos HPAs pesados no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana-PE comparando-os com os valores do TEL (CCME, 2002).....	125
Figura 44: Distribuição das Razões diagnósticas ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana-PE, comparando-os com os valores padrões indicativos das fontes.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características Físicas e químicas, Número de anéis, Fórmula molecular e Massa molecular dos 16 HPAs prioritários.....	34
Tabela 2: Principais razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs	71
Tabela 3: Limites Padrões de TEL – PEL (CCME) e ERL–ERM (USEPA) para alguns Metais traço e o semi-metal As (em $\mu\text{g g}^{-1}$), e para alguns HPAs (ng g^{-1}) em sedimentos de águas salobras e salinas.....	72
Tabela 4: Classificação granulométrica, MO, Razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, idade calculada/estimada a partir do ^{210}Pb e taxa de sedimentação das camadas sedimentares do testemunho do Rio Goiana.....	77
Tabela 5: Resultados da MO, Razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana	80
Tabela 6: Composição Mineralógica dos sedimentos Totais das amostras do perfil do Rio Goiana	88
Tabela 7: Relações de proporção em sedimentação clástica quartzo-feldspática e das respectivas relações quartzo/feldspatos, nos três segmentos Antropocênico e no período pré-Antropoceno do Perfil sedimentar do Rio Goiana	91
Tabela 8: Concentrações dos elementos traço (em $\mu\text{g g}^{-1}$, com exceção do Hg, em ng g^{-1}) no testemunho do Rio Goiana-PE.....	98
Tabela 9: Variação do percentual de sedimentos finos, argilominerías e concentração dos metais nos intervalos de profundidade do perfil sedimentar do médio estuário do Rio Goiana	99
Tabela 10: Concentrações dos metais traço obtidos por diferentes pesquisas no estário Superior, médio e Inferior do Rio Goiana-PE.....	100
Tabela 11: Concentração de HPAs (ng g^{-1} peso seco) no testemunho de sedimento do Estuário do Rio Goiana	114
Tabela 12: Valores das razões diagnosticas utilizadas para identificação das fontes de aportes dos HPAs para o estuário do Rio Goiana-PE	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Ant	Antraceno
AP	Antes do Presente
As	Arsênio
BaA	Benzo[a]antraceno
Be	Berílio
BgPe	Benzo[g,h,i]perileno
C	Carbono
C ¹⁴	Radioisótopo Carbono 14
CaO	Óxido de Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cs	Césio
Cu	Cobre
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difratometria de Raios X
ERL	<i>"Effects range – low"</i> -Limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos;
ERM	<i>"Effects range – médium"</i> Limite de concentração acima do qual os sedimentos provavelmente são tóxicos
FE	Fator de Enriquecimento
Fe	Ferro
Fen	Fenantreno
Fe ₂ O ₃	Óxido Férrico
Flu	Fluoranteno
Hf	Háfnio
Hg	Mercúrio
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPAsBMM	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixa massa molecular
HPAsAMM	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de alta massa molecular
Ind	Indeno[1,2,3,c,d]pireno
K ₂ O	Óxido de Potássio
LOI	Perda ao fogo por Ignição
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MgO	Óxido de Magnésio
MnO	Óxido de Mangânes
MT	Metais Traço
N	Nitrogênio
Na ₂ O	Óxido de sódio
Ni	Níquel

P	Fósforo
Pb	Chumbo
PEL	<i>"Probable Effect Level"</i> - Nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à biota
P ₂ O ₅	Óxido de fósforo
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pir	Pireno
Pu	Plutônio
Po	Polônio
Ra	Rádio
Rn	Radônio
Sc	Escândio
Si	Silício
SiO ₂	Óxido de Silício
ST	Sedimentos Totais
T _½	Tempo de meia vida
TEL	<i>"Threshold Effect Level"</i> - Nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à biota
TiO ₂	Óxido de Titânio
Th	Tório
U	Urânio
V	Vanádio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 QUALIFICAÇÃO DO PROBLEMA	19
3 OBJETIVO	21
3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	21
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
4.1 ESTUÁRIO	22
4.2 O SEDIMENTO COMO INDICADOR AMBIENTAL.....	23
4.3 PARÂMETROS DE RECONSTRUÇÃO AMBIENTAL.....	25
4.3.1 Matéria orgânica (MO) nos sedimentos estuarinos	25
4.3.2 Razão Carbono/Nitrogênio (C/N)	27
4.3.3 Isótopos estáveis de Carbono e Nitrogênio	28
4.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)	31
4.5 ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS.....	35
4.6 COMPORTAMENTO EQUALIZADO DOS METAIS-TRAÇO AO LONGO DO PERFIL SEDIMENTAR.....	38
4.7 GEOCROLOGIA DOS SEDIMENTOS	39
5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	43
5.1 BREVE HISTÓRIA DO MUNICÍPIO DE GOIANA-PE.....	43
5.2 GEOLOGIA E RELEVO DO MUNICÍPIO DE GOIANA	46
5.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SOCIAIS DO MUNICÍPIO	49
5.4 A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO GOIANA.....	52
5.5 O ESTUÁRIO DO RIO GOIANA	58
6. AMOSTRAGEM E METODOS.....	61
6.1 COLETA DAS AMOSTRAS.....	61
6.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	63
6.3 ANÁLISE GEOCROLOGICA DOS SEDIMENTOS	63
6.4 ANÁLISES DOS ÓXIDOS, ÓXIDOS FUNDAMENTAIS E ELEMENTOS TRAÇO.....	64
6.5 ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)	65
6.6 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (MO)	66
6.7 FLUXOGRAMA ESTEQUIOMÉTRICO	66
6.8 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)	67

6.9 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)	69
6.10 EVOLUÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE	71
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
7.1 GRANULOMETRIA	73
7.2 PARÂMETROS DE RECONSTITUIÇÃO AMBIENTAL	79
7.2.1 Porcentagem da Matéria Orgânica (MO) nos sedimentos	79
7.2.2 Razão C/N (Carbono: Nitrogênio)	82
7.2.3 Análise dos Isótopos Estáveis de Carbono e Nitrogênio	84
7.3 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS TOTAIS – ST	86
7.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS SEDIMENTOS TOTAIS (ST), ÓXIDOS, ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS	93
7.5 METAIS TRAÇO	97
7.5.1 Chumbo (Pb)	101
7.5.2 Cobalto (Co)	103
7.5.3 Cobre (Cu)	104
7.5.4 Cromo (Cr)	106
7.5.5 Mercúrio (Hg)	108
7.5.6 Níquel (Ni)	109
7.5.7 Zinco (Zn)	111
7.6 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	113
7.6.1 Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	113
7.6.2 Identificação das fontes de HPAs nos sedimentos do Estuário do Rio Goiana	125
8 CONCLUSÕES	130
REFERÊNCIAS	133
ANEXO	152

1 INTRODUÇÃO

Dentre os ecossistemas aquáticos afetados pelos impactos antrópicos destaca-se o ambiente estuarino, devido a fatores como a exploração pesqueira não racionalizada, destruição dos manguezais, poluição por efluentes domésticos e industriais, aterros, entre outros (MACÊDO et al., 2000). A constatação da potencialidade produtiva desses ecossistemas tem contribuindo para o avanço das pesquisas científicas a fim de fornecer subsídios para a conservação dos mesmos.

As alterações ecológicas nesses ambientes podem ser detectadas por diversos métodos, tais como pelo monitoramento da qualidade das águas e através de análises físicas, químicas e/ou toxicológicas, que apontam as condições ambientais no momento em que são feitas as medições. Também podem ser avaliadas através de análises biológicas ou ainda pela análise dos sedimentos acumulados - superficiais ou de longa escala temporal - que, por seu caráter deposicional, fornecem informações que se acumularam, integrando eventos do passado (SMOL, 2008), e revelando efeitos prolongados, representando um arquivo de informações de natureza biogeoquímica (MOZETO, 2004).

Dentre os vários fatores responsáveis pela contaminação destes ecossistemas, destacam-se o lançamento de resíduos industriais e os efluentes domésticos sem tratamento prévio, que se caracterizam por serem as principais fontes de influxo de matéria orgânica, hidrocarbonetos e metais traço. Esses poluentes orgânicos e inorgânicos tendem a se acumularem nos sedimentos, principalmente pela capacidade de complexação destes com a matéria orgânica. Devido a esta propriedade, os sedimentos são considerados um dos mais importantes indicadores na avaliação do nível de contaminação ambiental, permitindo mapear, traçar e monitorar as fontes antrópicas de contaminação ou aquelas causadas por processos geoquímicos naturais (HORTELLANI et al., 2005; HORTELLANI et al., 2008; FROEHNER; MARTINS, 2008; JESUS et al., 2008).

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas no Brasil utilizando como matriz sedimentos estuarinos para quantificação histórica do nível da contaminação ambiental por metais traço e/ou Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos – HPAs,

bem como, para identificação das fontes de influxo desses contaminantes para o ecossistema hídrico (e.g ZANARDI et al., 1999; JESUS et al., 2008; BÍCEGO et al., 2009; MARTINS et al., 2011; BARBOSA et al., 2015). Em Pernambuco, muitos trabalhos têm demonstrado a aplicabilidade do estudo de sedimentos ao reconhecimento histórico da poluição, em seus respectivos sistemas hidrográficos, mas também, aos níveis de *background* de metais traço caracterizados nestes ambientes (e.g HONORATO, 2002; LIMA 2008; ARRUDA, 2010; GARLLIP et al., 2010; DAMATTO et al., 2013; SOUZA, 2013), porém, pesquisas relacionadas aos HPAs são ainda incipientes, sendo conhecidas as de Lemos (2013), Maciel et al., (2015) e Santos (2015).

Em conjunto com os metais e HPAs, a matéria orgânica sedimentar também é considerada um importante e completo testemunho de mudanças ambientais, em escala local e global, para a reconstrução das condições ambientais de uma região (SALIOT, 1994). A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica de sedimentos estuarinos pode refletir mudanças nos tipos de vegetação, assim como, mudanças referentes à abundância de organismos aquáticos. Meyers (2003) e Sifeddine et al. (2004) corroboram a afirmação citando que os sedimentos estuarinos recebem MO de fontes autóctones e alóctones. Dessa forma, a composição da MO de um estuário inclui uma grande variedade de indicadores elementares, isotópicos e moleculares, os quais podem ser usados para a caracterização do ambiente estuarino, assim como do seu entorno.

Portanto, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, associando-se a um histórico da poluição ambiental. Nesse sentido, a determinação das concentrações dos contaminantes neste tipo de matriz geológica pode fornecer importantes informações a respeito do ambiente estudado (SALOMONS; STIGLIANI, 1995). Associadamente, a geocronologia de perfil sedimentar de fundo apresenta-se como uma alternativa viável e de grande importância na determinação da história da poluição. Particularmente, os sedimentos acumulados em estuários contêm um registro histórico valioso sobre mudanças ocasionadas em decorrência de processos antrópicos (industrialização, urbanização, agricultura).

Porém, como todas as atividades realizadas pelo Homem inevitavelmente causam alterações nos ambientes naturais, empreendimentos no entorno das regiões estuarinas são apontados como as principais fontes poluidoras desse ecossistema. De acordo com a Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2012), vários estudos devem ser realizados para avaliar processos de degradação ambiental a fim de que se adotem medidas para impedir ou minimizar os eventuais impactos futuros.

A partir dessas considerações, esta pesquisa investiga o estuário do Rio Goiana, situado no litoral norte do Estado de Pernambuco, suas possíveis contaminações em metais traço e (HPAs), considerando-se que, neste caso, tais contaminantes tenham suas assinaturas geoquímicas registradas nos sedimentos, refletindo os diferentes impactos antrópicos ambientais ao longo de um período de tempo superior a 300 anos, a partir dos tempos atuais (2013).

A justificativa para esta pesquisa baseia-se no fato que o estuário do Rio Goiana, desde longo tempo, recebe influência de diversas atividades existentes no município e no entorno da Bacia hidrográfica do Rio Goiana. Em função disso, vários estudos sobre seus recursos biológicos e suas características ambientais já foram realizados (e.g. FEITOSA et al., 1999; ALBUQUERQUE, 2008; COSTA et al., 2009; GARLIPP et al., 2010). No entanto, inexistem trabalhos relacionados ao comportamento e evolução dos contaminantes ao longo da história pré-contemporânea neste ambiente, a partir do final do século XIX ou, em outras considerações, antes da evolução industrial, que relacione os fatos históricos ocorridos na região como prováveis modificadores ambientais e fontes de contaminação.

2 QUALIFICAÇÃO DO PROBLEMA

A formação dos estuários no litoral brasileiro ocorreu durante duas elevações do nível do mar no período Quaternário. A primeira ocorreu há aproximadamente 123.000 anos antes do presente (AP), correspondendo ao estágio do último pleistoceno interglacial, quando o nível do mar se encontrava a $8,0 \pm 2$ m acima do nível atual, e a segunda, ocorreu há 5100 anos AP, correspondendo ao período Holoceno, quando o nível relativo do mar atingiu cerca de 5 m acima do atual (PERILLO et al.,1999). Desde então, a costa brasileira tem sido submetida a uma regressão da ordem de 3,5 m (LESSA, 2006) e alterações na sedimentação estuarina, causadas pela influência antrópica têm ocorrido em superposição às condições naturais, acrescentando o aporte de sedimentos para os estuários.

Como os estuários estão entre os sistemas ambientais mais sensíveis diante de ações antrópicas, verifica-se um considerável processo de degradação, nos últimos anos, proveniente da crescente pressão sobre seus recursos naturais e da capacidade limitada desses ecossistemas em absorver os impactos resultantes. Portanto, o estudo de seus terrenos lamosos, com alto caráter adsorptivo, torna-se importante e permite traçar processos geoquímicos e biogeoquímicos de interesse, bem como identificar a entrada e exportação de poluentes para as plataformas marinhas (LACERDA, 1998).

O Estado de Pernambuco, apesar de apresentar um litoral de pequena extensão (187 km), possui 13 áreas estuarinas protegidas por lei, que apresentam uma concentração de manguezais bastante significativa, com predominância nos municípios de Goiana, Itapissuma e Igarassu, localizados no litoral norte, e notadamente às margens do Canal de Santa Cruz (BARROS et al., 2000)

Os estuários foram os primeiros pontos de chegada e instalação dos europeus, que já os encontraram habitados e em exploração pelas populações nativas. Uma das principais formas de uso e ocupação do solo pelos colonizadores foi a devastação da Mata Atlântica para estabelecimento de feitorias, exploração de madeiras nobres e cultivos da cana-de-açúcar (JORDÃO FILHO,1978; MACHADO,1990). Estas intervenções, que ocorreram desde o século XVI, ao longo de mais de 500 anos, modificaram severamente as áreas costeiras e principalmente a qualidade dos seus recursos hídricos. Esses problemas são constatáveis nos estuários do município de Goiana, pois, mesmo com uma população em princípio

pequena, foi um dos principais produtores de cana - de - açúcar em Pernambuco, durante o período colonial.

O Rio Goiana, que corta a cidade homônima, abrigava importante porto, que escoava a produção do local. No início do século XX esta monocultura, mercê dos preços internacionais favoráveis para a arroba do açúcar, passa a ocupar as áreas de tabuleiros, avançando sobre áreas de mata atlântica virgem, sendo os resíduos da produção industrial do açúcar descartados, sem tratamento adequado, na zona estuarina. Na segunda metade do século XX ocorreu um surto de industrialização no Estado de Pernambuco e, com ele, um avanço vigoroso de ocupação territorial urbana (JORDÃO FILHO, 1978; MACHADO, 1990).

Nos últimos anos, o município de Goiana vem recebendo empreendimentos que têm causado mudanças nos aspectos paisagísticos da região e, conseqüentemente, no ambiente natural. A implantação dessas novas atividades no município tais como, instalação de indústria automobilística, de futura área portuária e de um aeroporto, deverão causar impactos problemáticos para os ecossistemas locais.

Considerando-se a progressão da história da ocupação humana desse espaço costeiro, é certo inferir que cada época foi submetida a diferentes matizes de interferência antrópica, nos quais esta interferência deixou impressa nos registros sedimentares as suas assinaturas geoquímicas e/ou biogeoquímicas típicas. A cronologia de deposição sedimentar, acoplada a um elenco de ferramentas biogeoquímicas, contribui para a reconstrução dos impactos gerados pelas diversas atividades naturais e antrópicas no estuário do Rio Goiana, bem como para a avaliação das condições sedimentares atuais deste estuário.

3 OBJETIVO

O objetivo fundamental dessa pesquisa é caracterizar as mudanças ambientais ocorridas no estuário do Rio Goiana-PE, para cada fase do desenvolvimento histórico do município, a partir da natureza dos registros sedimentares orgânicos e inorgânicos e suas respectivas assinaturas geoquímicas, traduzidos por diversos parâmetros nos sedimentos de fundo.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a intenção de identificar e quantificar os períodos e a magnitude dos impactos no estuário do Rio Goiana os seguintes objetivos foram projetados.

- Determinar a composição mineralógica dos sedimentos (incluindo matéria orgânica);
- Determinar as concentrações de elementos traço nos perfis sedimentar (testemunho), sobretudo com registros que deverão constituir o *background* regional de referência para domínios não contaminados;
- Analisar e interpretar a distribuição temporal das concentrações de contaminantes orgânicos (HPAs) em um testemunho de sedimentos, estabelecendo suas fontes primárias;
- Datar as amostras do perfil sedimentar por ^{210}Pb e ^{14}C a fim de estabelecer correlações entre estes dados e as concentrações de elementos traço tóxicos e HPAs nas diferentes profundidades, visando-se o estabelecimento de marcos geoquímicos;
- Determinar a composição isotópica da matéria orgânica no perfil sedimentar, em busca de indicações de mudanças na cobertura vegetal do ecossistema.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 ESTUÁRIO

Os ecossistemas estuarinos formam um dos ambientes mais complexos no contexto dos sedimentos marinhos. A sua definição é de grande dificuldade devido as diferentes morfologias e forçantes que atuam em suas caracterizações. A definição de Dionne (1963) é bem abrangente em termos morfodinâmicos, considerando o estuário como um braço de mar que se adentra em um vale de rio tão para o interior quanto o limite da elevação da maré.

O estuário pode ser dividido em três setores: o baixo estuário (ou estuário marinho), com conexão livre com o mar aberto; o médio estuário, sujeito à intensa mistura de águas doce e salgada; e o alto estuário (ou estuário fluvial), caracterizado por apresentar quase somente água doce, porém ainda sujeito ao alcance das marés em preamar. Esta divisão tem como parâmetros para limitação a salinidade e o alcance da onda de maré dentro do corpo d'água (FAIRBRIDGE, 1980)

Estes ecossistemas também podem ser classificados de acordo com a sua hidrodinâmica (que é o principal condicionante da retenção ou transporte de substâncias químicas) e variação vertical da salinidade, como proposto por Dyer (1997), em: estuário bem misturado (verticalmente homogêneo); estuário parcialmente estratificado; ou estuário altamente estratificado.

Algumas espécies químicas dissolvidas podem ser diluídas no estuário e então levadas para o ambiente marinho, e outras, podem sofrer reações que causem uma adição, remoção da fase dissolvida e posterior deposição nos sedimentos. Dessa forma, de acordo com sua hidrodinâmica, o estuário pode funcionar como um filtro, na retenção ou liberação dos poluentes para o ambiente marinho. Essa seletividade é um importante mecanismo no controle de transporte dos poluentes, que pode ser influenciado por algumas condições do meio, tais como a salinidade, pH, equilíbrio oxido-redução e a complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos (HORTELLANI et al., 2008).

As influências das atividades antrópicas sobre o ambiente estuarino eram consideradas insignificantes até meados do século XIX, pois, antes dessa época os impactos se limitavam aos efeitos da descarga de efluentes domésticos e, em menor

escala, à erosão nas áreas agrícolas, que ocasionava um maior transporte de sedimentos para o rio. Porém, com o desenvolvimento de cidades nas proximidades dos estuários, construção de barragens, crescimento da agricultura (utilização de fertilizantes e agrotóxicos) e das atividades industriais, aumentou a influência antrópica e o risco de contaminação desse ecossistema (MIRANDA et al.,2002).

4.2 O SEDIMENTO COMO INDICADOR AMBIENTAL

Os sedimentos são caracterizados como partículas de materiais, oriundos do intemperismo de rochas e solos ou da decomposição de animais e vegetais, sendo, geralmente, formados de uma mistura de materiais orgânicos, tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos, que constituem a camada de fundo de ecossistemas aquáticos (rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos) (MANAHAN, 1994; PEREIRA et al., 2007).

Nestes compartimentos ocorrem processos biológicos, físicos e/ ou químicos, que influenciam o metabolismo de todo um sistema e, portanto, o sedimento pode ser considerado o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. É, por isso, considerado um dos compartimentos mais importantes dos ambientes aquáticos continentais, do ponto de vista de ciclagem de matéria e fluxo de energia (ESTEVES, 1998).

Os sedimentos são constituídos por três componentes principais: matéria orgânica em vários estados de decomposição; partículas minerais, incluindo argilominerais, carbonatos e silicatos não argilosos; e, inclusive, componentes inorgânicos de origem biogênica, como certas formas de carbonato de cálcio (WETZEL, 1983). Dessa forma, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância, quando há interesse em se constituir um histórico da poluição ambiental do ecossistema. A partir da determinação de concentrações dos contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos neste tipo de matriz geológica, é possível se estabelecer importantes informações a respeito do ambiente estudado (SALOMONS; STIGLIANI, 1995).

O sedimento aquático pode ser considerado orgânico ou mineral, adsorvendo, portanto, contaminantes em diferentes intensidades. Para ser classificado como orgânico, ele deve apresentar concentração de MO superior a 10% do peso seco. O sedimento orgânico se subdivide entre “gyttja” e “dy”, onde o termo “gyttja” se refere a sedimentos formados a partir de matéria orgânica autóctone. Estes sedimentos possuem conteúdo de carbono orgânico menor que 50% e relação C:N menor que 10. O termo “dy” caracteriza sedimento com MO de origem alóctone, oriundos principalmente de vegetais superiores terrestres. Nestes sedimentos o teor de carbono orgânico é maior que 50% e a relação C:N é maior que 10 (ESTEVEES *op citi*). O sedimento mineral é caracterizado pelo teor de matéria orgânica menor que 10% e ocorre principalmente em ambientes aquáticos oligotróficos de regiões temperadas, predominando na sua composição sílica e compostos de cálcio, ferro e manganês.

Os sedimentos têm sido bastante utilizados como indicador ambiental, pois, possuem grande capacidade de incorporar e acumular elementos e compostos contaminantes que ficam retidos nos minerais por processos de adsorção, precipitação, oclusão e incorporação (AHLF; FÖRSTNER, 2001; SOARES et al., 1999). Por essa capacidade de retenção e geoacumulação de espécies químicas, desempenham papel fundamental na dinâmica do transporte, acumulação e biodisponibilização dos contaminantes para o ambiente, registrando em maior tempo os efeitos de contaminação, e tornando-se, portanto, de extrema importância em estudos de impacto ambiental (COTTA et al., 2006; OLIVEIRA, MARINS, 2011;). Portanto, a determinação de espécies contaminantes nos sedimentos, como elementos traço e derivados de petróleo, permite historiar e prognosticar o grau de contaminação ao qual a água e os organismos aquáticos e bentônicos estão potencialmente sujeitos.

Diversos autores consideram os sedimentos de granulação fina como “armadilhas geoquímicas” devido à sua capacidade em estocar e imobilizar compostos tóxicos. Embora esta capacidade possa ser considerada positiva, não há garantia de que os compostos químicos estarão estocados por longos períodos, uma vez que vários fatores físicos, químicos e biológicos controlam a mobilidade dos contaminantes presentes nos sedimentos, tais como ressuspensão, sorção, alterações de pH e potencial redox (SOARES et al., 1999; FÖRSTNER, 2003).

Assim, dependendo da estabilidade físico-química do ambiente, os contaminantes podem permanecer nos sedimentos por longo tempo, como é o caso dos metais em ambientes anóxicos ou, sofrer degradação como a maior parte dos compostos orgânicos: hidrocarbonetos e organoclorados (SARAIVA et al., 2009). Portanto, mudanças nas condições ambientais, podem transformar os sedimentos em fontes de contaminação, tornando-se, principalmente para a comunidade bentônica, uma via de exposição através da sua ingestão (SOARES et al., 1999).

Considerando ainda a característica de acumulação, Salomons e Förstner (1984) afirmam que a análise dos sedimentos constitui-se uma das ferramentas mais importantes na avaliação da contaminação dos sedimentos estuarinos. Neste contexto, Silva e Rezende (2002) citam que o estudo de perfil de sedimentos pode ser aplicado em uma perspectiva histórica que busca relacionar as mudanças dos ecossistemas adjacentes com as possíveis fontes de emissão de poluentes.

4.3 PARÂMETROS DE RECONSTRUÇÃO AMBIENTAL

4.3.1 **Matéria orgânica (MO) nos sedimentos estuarinos**

A principal fonte de matéria orgânica(MO) primária para os sedimentos lacustres e marinhos são detritos de comunidade fitoplanctônica que vive na zona fótica destes corpos d'água, porém, os ambientes deposicionais próximos aos rios também fornecem uma grande contribuição de detritos de MO terrestres para os sedimentos (MEYERS,1997). A assinatura geoquímica representada pela matéria orgânica contida nos sedimentos marinhos e costeiros fornece uma variedade de informações que podem ser utilizadas na reconstrução de registros paleoambientais e paleoclimáticos. A quantidade da MO contida nos sedimentos, sua tipologia, composição elementar, isotópica e molecular, indicam evidências sob quais condições ambientais viveu a biota e quais os impactos sofridos pelo ecossistema em diferentes épocas de sedimentação (MEYERS;ISHIWATARI,1993; MEYERS 1994, 2003; JÖNSSON et al., 2005).

A determinação da matéria orgânica nos sedimentos é muito utilizada na correlação com a produtividade de águas superficiais, aporte de materiais continentais para o oceano, potencial de oxidação e taxa de sedimentação (MEYERS,1997; MAHIQUES et al.,1999). Isso, torna o conhecimento da natureza e

características da MO em sedimentos estuarinos de grande importância em estudos ambientais, uma vez que os sedimentos estão entre os maiores reservatórios de matéria orgânica de diversas origens e fontes, bem como representa importante fonte de informações geoquímicas sobre o ambiente de deposição (DIAS; LIMA, 2004).

Cerca de 90% da matéria orgânica inicialmente depositada nos sedimentos são remineralizadas e este potencial de remineralização depende do tipo de MO. A matéria orgânica algal é mais facilmente remineralizada que a matéria orgânica de plantas terrestres. A remineralização da MO modifica gradativamente a composição orgânica sedimentar, porém, esta alteração não é capaz de apagar informações paleoambientais importantes sobre a origem da MO (MEYERS, 2003).

Além das fontes naturais de MO, as regiões costeiras e estuarinas tem recebido uma grande carga de materiais orgânicos relacionados ao lançamento de efluentes domésticos e industriais, uso de combustíveis fósseis e defensivos agrícolas, bem como, mudanças no uso do solo, causando alterações nos fluxos de materiais e afetando o ciclo do carbono local.

A matéria orgânica em ambientes naturais é composta principalmente de carbono (52 a 58%) e oxigênio (34 a 45%), seguido de nitrogênio e hidrogênio (3,3 a 8%). O enxofre e o fósforo ocorrem geralmente em proporções menores que 2% (STERVESON,1994). Portanto, uma forma de se estimar a quantidade de MO presente no sedimento é através do teor de carbono orgânico total, uma vez que este representa mais de 50% da constituição da MO, mediante o fator de conversão de Van Bemmelen (1,72).

O estudo do carbono e nitrogênio e suas relações nos processos sedimentares possibilitam a avaliação da origem e do aporte atual e pretérito do material sedimentar, correlacionando a MO com as prováveis áreas fontes. Possibilita também, a caracterização de áreas sujeitas a circulação hidrodinâmica, uma vez que, maiores concentrações de MO estão associadas a áreas com baixa movimentação junto ao fundo e a maior teor de sedimentos finos; bem como a avaliação das tendências do meio em relação ao potencial redox (OLIVEIRA et al., 2014)

4.3.2 Razão Carbono/Nitrogênio (C/N)

Devido ao diferente conteúdo de carbono e nitrogênio orgânico presente nos produtores primários terrestres e aquáticos, a razão elementar entre o carbono e nitrogênio (Razão C/N) tem sido uma ferramenta bastante utilizada na caracterização do aporte da matéria orgânica para o ambiente aquático, a qual pode fornecer informações sobre a natureza e origem da matéria orgânica, que pode estar associada a plantas terrestres ou a algas marinhas (MEYERS, 1997). A variação da razão C/N nos sedimentos estuarinos pode ser influenciada por alguns fatores como a distância em relação a foz, a morfologia de fundo do estuário, amplitude das marés e a extensão da sua penetração na área estuarina (LIMA et al, 2010)

Apesar de valores relativamente diferentes quanto à origem da MO, havendo flexibilidade na interpretação desses parâmetros, Meyers e Ishiwatari (1993); Meyers, (2003); Kendall et al. (2001), Usui et al. (2006), Hu et al. (2006), convergem entre si, considerando razão C/N entre 4 e 10 para algas, e razão C/N > 20 para vegetais vasculares terrestres. Razão C/N entre 10 e 20 são indicativos de fontes mistas de MO (fontes terrestres e marinhas). Para estes autores, esta distinção ocorre em função das diferenças nos componentes estruturais das fontes, pois, as plantas vasculares são abundantes em compostos ricos em carbonos como a lignina e a celulose. Os fitoplânctons, por sua vez, são compostos formados principalmente de proteínas, que possuem abundância em nitrogênio.

Nesse sentido, Meyers (1997), Andrews et al. (1998) e Menor et al. (2001) assinalaram que quando o sedimento apresenta elevada razão C/N (domínio de compostos orgânicos não-nitrogenados sobre os nitrogenados), correspondem a períodos de maior influxo de MO continental, enquanto valores mais baixos da razão C/N são indicativos de maior contribuição de MO de origem pelágica, ou mesmo devido a melhores condições de preservação do nitrogênio. Anteriormente, Meyers (1997) e Andrews et al. (1998) já haviam indicado valores de C/N=15 como padrão médio de ambientes estuarinos e Lerman (1979) havia generalizado que valores de C/N > 30 correspondem a ambientes sedimentares de água doce, podendo atingir razão C/N=100, em caso de forte influxo de MO de vegetais superiores ou baixa concentração de sais dissolvidos. Meyers e Ishiwatari (1993) destacam que essa razão pode alcançar valores maiores que 100.

Porém, a utilização da razão C/N como proxy em estudos de paleoambientes deve ser feita com cautela, pois a degradação seletiva da matéria orgânica durante a diagênese pode alterar a composição elementar e portanto, os valores da razão C/N no sedimento (FROEHNER; MARTINS,2008)

A granulação é outro fator que também pode interferir na razão C/N, pois, sedimentos mais grossos podem conter uma proporção maior de detritos de plantas terrestres, podendo elevar a razão C/N nessa fração granulométrica. Já nos sedimentos mais finos, devido a maior superfície de contato e carga elétrica negativa dos grãos, pode ocorrer a adsorção da amônia gerando valores mais baixos (MEYERS,1997)

4.3.3 Isótopos estáveis de Carbono e Nitrogênio

A utilização dos isótopos estáveis em amostras ambientais é realizada através da determinação da composição isotópica no material em estudo, que corresponde a distribuição relativa dos isótopos de um dado elemento, geralmente expresso na forma da razão do isótopo mais raro pelo mais comum (ex.¹³C/¹²C). Neste exemplo, os resultados são expressos pela unidade relativa “ δ ” determinada em relação ao padrão internacional PDB (molusco fóssil *Belemnitella americana* da Formação Peedee da Carolina do Sul, USA)

Os isótopos estáveis do carbono (¹²C, ¹³C) ocorrem em proporções muito diferentes na natureza: a forma isotópica mais leve (¹²C) representa 98,89% do carbono encontrado na natureza, enquanto a abundância do ¹³C representa apenas 1,11% (BOUTON, 1991).

Nas últimas décadas, muitos estudos vêm sendo realizados utilizando os isótopos estáveis do carbono da matéria orgânica para avaliar a dinâmica da vegetação, relacionando-os com possíveis mudanças paleoclimáticas e paleoambientais (e.g. ORTIZ et al., 2004; LORENTE et al., 2014). Utiliza-se, para tanto, as composições isotópicas das plantas que podem ser empregadas para distinguir os diferentes ciclos fotossintéticos (C₃, C₄ e CAM), uma vez que a matéria orgânica resultante destes tipos de plantas apresentam diferentes fracionamentos (ORTIZ et al., 2004).

Plantas com ciclo fotossintético C₃ são aquelas que reduzem o CO₂ a fosfoglicerato, um composto com 3 carbonos. Apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ entre

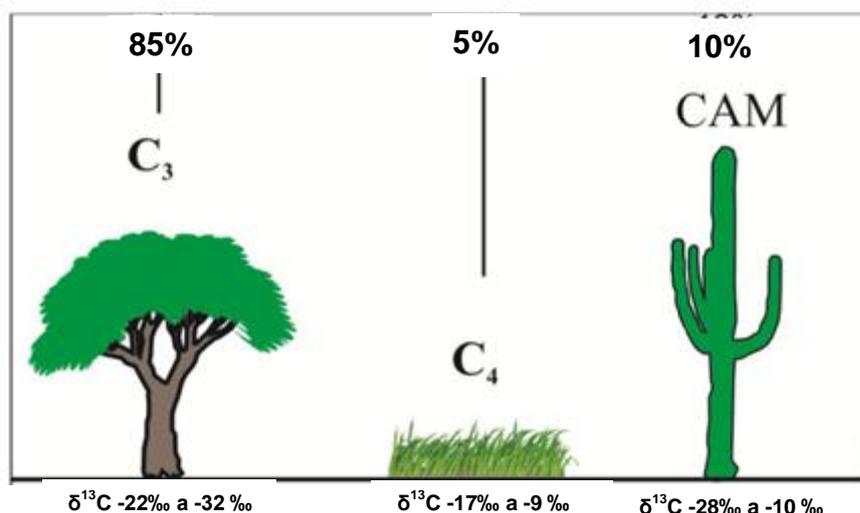
-32‰ a -22‰, com uma média de -27‰ (figura 1). Aproximadamente 85% de todas as espécies de plantas possuem o ciclo C_3 e são dominantes na maioria dos ecossistemas das regiões tropicais úmidas. Este grupo inclui a maioria das árvores, arbustos, soja, arroz, trigo, cevada entre outros (MEYERS, 1997; MARTINNELI et al., 2009).

As plantas ciclo fotossintético C_4 reduzem o CO_2 a oxaloacetato, malato ou aspartato, compostos por 4 carbonos. Compreendem apenas 5% de todas as espécies de plantas conhecidas e são restritas em termos de distribuição geográfica, ocorrendo em áreas áridas com menores quantidades de água disponível nos solos. A via C_4 é encontrada no milho, sorgo, cana-de-açúcar e outras gramíneas tropicais (que equivalem a 50% das plantas C_4). Essas plantas não discriminam o ^{13}C e por isso apresentam valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ maiores que o C_3 , variando entre -17‰ a -9‰, com uma média de -13‰. Assim, os intervalos de valores dos grupos C_3 e C_4 não se superpõem, diferindo em média 14‰ (MARTINNELI et al., 2009).

As espécies CAM utilizam a via metabólica dos ácidos crassuláceos, compreendem em torno de 10% de todas as espécies de plantas conhecidas. Ocorrem em cerca de 30 famílias de plantas (ex. Cactaceae, Euphorbiaceae, Bromeliaceae). São usualmente plantas suculentas que ocorrem em áreas desérticas ou intensivamente secas. Plantas CAM apresentam valores de $\delta^{13}C$ no intervalo de -28‰ a -10‰, dependendo das condições ambientais (MARTINNELI et al., 2009).

Essas diferenças naturais no enriquecimento relativo do carbono ($\delta^{13}C$) entre espécies de plantas oferecem a possibilidade de identificar a origem da vegetação utilizando o $\delta^{13}C$ como traçador. Por exemplo, é possível se caracterizar áreas onde existiam florestas naturais que foram transformadas em pastagens ou plantios de cana-de-açúcar. Com esta mudança, os valores médios de $\delta^{13}C = -27‰$ (plantas C_3), passariam para valores médios de $\delta^{13}C = -13‰$ (cana-de-açúcar, ou seja, plantas C_4) (MOOK; VRIES, 2001)

Figura 1: Valores Isotópicos do carbono característico dos diferentes ciclos fotossintéticos (C_3 , C_4 , CAM)



Fonte: SANTOS, 2013, (adaptado de BOUTTON, 1991).

A abundância natural do $\delta^{15}N$ pode ser usada para diferenciar entre matéria orgânica derivada de plantas terrestres ou de algas, bem como para indicação de modificações de ocupação dos solos. A distinção é baseada em diferentes composições isotópicas das fontes de nitrogênio inorgânicos nas plantas. Devido ao fato que os níveis de concentração de ^{15}N são diferentes na MO dos solos e na atmosfera, as plantas que retiram o N_2 derivado da decomposição da MO do solo têm uma abundância maior em $\delta^{15}N$ que as plantas que o retiram da atmosfera e apresentam uma variação isotópica entre +7,00% a +10,00%, enquanto que o N_2 atmosférico tem $\delta^{15}N$ próximo de 0% (CERRI et al., 2001, MEYERS, 2003). Os valores de $\delta^{15}N$ da matéria orgânica de sedimentos apresentam diferenças quando sua origem representa plantas aquáticas (algas +8,55) ou plantas terrestres (+0,5%) (MEYERS, 1997)

Estudos em diferentes tipos de vegetações brasileiras encontraram valores para $\delta^{15}N$ variando de -2 a 0% para plantas de savanas e de 5 a 7% em florestas (MARTINELLI et al., 2009). Outros estudos também sugerem valores entre 5,9 a 15,0% para sedimentos e 8,6% para o fitoplâncton (MEYERS, 2003)

O Nitrogênio presente em fertilizantes artificiais e em efluentes apresentam valores de ^{15}N distintos. A produção industrial de fertilizantes ocorre pela fixação do nitrogênio atmosférico (que possui sinal de $\delta^{15}N$ próximo de zero). Já em dejetos de animais e efluentes domésticos o N é excretado principalmente em forma de ureia,

que se converte em amônia com o aumento do pH. A amônia enriquecida com o isótopo mais leve de N (^{14}N) se volatiliza deixando em solução a amônia enriquecida em ^{15}N , apresentando assim alto valor desse isótopo (TERANES; BERNASCONI, 2000; COSTANZO et al., 2005).

4.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos arranjados na forma de 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Devido às várias possibilidades de fusão entre os anéis e as posições em que podem ligar-se entre si, existem atualmente mais de 100 HPAs reconhecidos ambientalmente (PEREIRA NETO et al., 2000; JAQUES et al., 2007).

A origem dos HPAs no meio ambiente pode ocorrer através de fontes naturais ou antrópicas. A origem natural acontece através de queima de biomassa, erupções vulcânicas, diagênese de precursores naturais e biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos (BOULOUBASS; SALIOT, 1993; WANG et al., 2001). Entretanto, especialmente em regiões urbanizadas e industrializadas, a maioria dos HPAs são de origem antrópica, produzidos por processos como combustão de combustíveis fósseis, queima de carvão, madeira ou vegetação, além de processos industriais, e derramamento de petróleo e seus derivados (YUNKER; MACDONALD, 2003; MARTINS et al., 2010)

Os destinos finais dos HPAs no meio ambiente são atribuídos aos processos de distribuição e transformação dos mesmos. Os altos coeficientes de partição octanol/água ($\log K_{ow} = 3 - 8$), ou seja, baixa solubilidade na água e natureza hidrofóbica favorecem a tendência de adsorção ao material particulado em suspensão e posterior deposição nos sedimentos, tornando os sedimentos importante compartimento de acumulação destes compostos, assim como a bioacumulação em determinados organismos aquáticos bentônicos (LOPES; ANDRADE, 1996). Desta forma, ecossistemas constituídos por sedimentos finos e ricos em matéria orgânica, como os estuários, possuem as condições favoráveis para a acumulação de HPAs (BAUMARD et al., 1999).

A constante de partição com carbono (K_{oc}), que indica o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico (C_{org}), também é um fator que influencia no potencial de adsorção dos HPAs no ambiente. HPAs com 2 ou 3 anéis

aromáticos apresentam K_{oc} variando de 10^3 a 10^4 , que indica potencial moderado na adsorção ao C_{org} nos solos e sedimentos. Os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos possuem valores de K_{oc} entre 10^4 e 10^6 , apresentando maior tendência à adsorção ao C_{org} (WANG et al., 2001). Portanto, solos ou sedimentos podem adsorver HPAs em diferentes concentrações em função do conteúdo de C_{org} presente nestas matrizes.

O estudo desses hidrocarbonetos torna-se de grande interesse ambiental em virtude de seus potenciais tóxico, mutagênico e carcinogênico, bem como, devido a sua lenta degradação no ambiente (LOPES; ANDRADE 1996; WANG et al., 2001). Os HPAs que apresentam entre 4 e 6 anéis aromáticos são bastantes mutagênicos e carcinogênicos, enquanto que os de 2 e 3 anéis aromáticos, apesar de menos mutagênico, são altamente tóxicos (IARC,1983; LOPES; ANDRADE, 1996; PEREIRA NETTO et al., 2000).

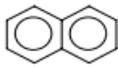
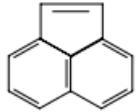
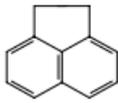
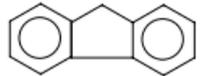
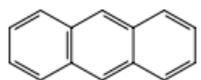
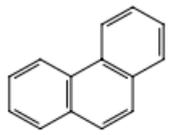
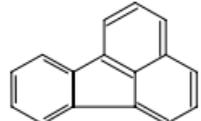
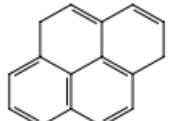
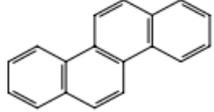
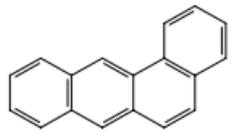
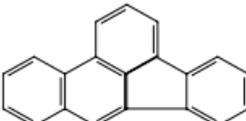
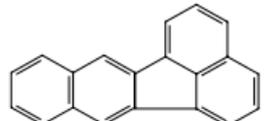
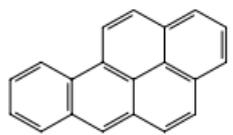
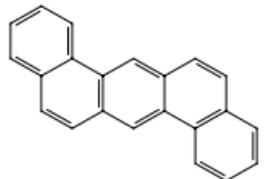
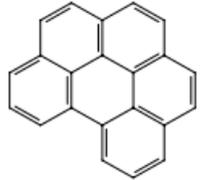
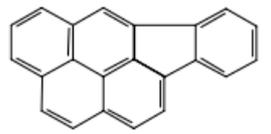
Em razão disso, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) sugeriu o monitoramento ambiental de 16 HPAs considerados prioritários (Figura 2 e Tabela 01). São eles: naftaleno, acenaftileno, acenaftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno; criseno; benzo[a]antraceno; pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno; benzo[a]pireno; dibenzo[a,h]antraceno; indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

Outro motivo de interesse do estudo ambiental dos HPAs é sua utilização como marcadores moleculares na distinção entre fontes contaminantes antrópicas (pirogênicas ou petroquímicas) e/ou naturais (biogênicas ou litogênicas), pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular estável, que possui elevada resistência aos processos de intemperismo e biodegradação, sofrendo pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo e permanecendo nos sedimentos por longos períodos (SOCLO et al.,2000).

Nos HPAs mais leves, com 2 e 3 ciclos aromáticos, são comuns a presença de radicais alquilas ou heteroátomos, como oxigênio e enxofre em sua estrutura. Estes HPAs são utilizados em estudos ambientais devido a sua toxicidade aguda aos organismos aquáticos (NEFF, 1979). Sua presença no ambiente está associada a introdução de combustíveis fósseis, uma vez que os mesmos são encontrados no

petróleo e seus derivados em maiores quantidades que os HPAs com mais de 3 anéis (WANG et al., 2001; YANKER et al., 2002).

Figura 2: Estrutura e efeito dos 16 HPAs considerados prioritários segundo a USEPA

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Fonte: Adaptado de IARC (1983) e Pereira Neto et al.(2000)

O naftaleno e seus derivados alquilados são os principais HPAs presentes no petróleo bruto, que apresentam também os derivados alquilados do fenantreno e em menores concentrações o fenantreno e antraceno (UNEP, 1991). Os HPAs alquilados são associados à contaminação recente por petróleo e derivados, sendo degradados prioritariamente, gerando os percussores não substituídos. A rápida

evaporação e solubilização são outros fatores que contribuem para um menor acúmulo destes compostos nos sedimentos mais antigos (LOPES; ANDRADE, 1996)

Tabela 1: Características Físicas e químicas, Número de anéis, Fórmula molecular e Massa molecular dos 16 HPAs prioritários

		Composto	Nº de anéis	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol⁻¹)	Solubilidade em água (mg L⁻¹)
Petrogênicos/Leves	1	Naftaleno	2	C ₈ H ₁₀	128,2	31
	2	Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	150,2	16,1
	3	Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,8
	4	Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,9
	5	Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,1
	6	Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	4,5 x10 ⁻³
Pirolíticos/Pesados	7	Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,26
	8	Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	13,2x10 ⁻³
	9	Benzo[a]antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	1,1x10 ⁻²
	10	Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,002
	11	Benzo[b]fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0015
	12	Benzo[k]fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0008
	13	Benzo[a]pireno,	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0038
	14	Dibenzo[a,h]antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄	278,3	0,0006
	15	Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,0062
	16	Benzo[g,h,i]perileno	6	C ₂₁ H ₁₆	276,3	0,00026

Fonte: Adaptado de IPCS, (1998) e Pereira Neto et al., (2000)

Os HPAs de maior massa molecular apresentam de 4 a 6 anéis e se caracterizam pela predominância de compostos parentais não substituídos. Não apresentam toxicidade aguda significativa, embora muitos compostos desse grupo sejam carcinogênicos. São mais resistentes a biodegradação que os HPAs petrogênicos devido a forte interação entre esses compostos e o material particulado consolidante, que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (BOULOUBASS; SALIOT, 1993).

Estes HPAs, com 4 a 6 anéis, estão associados a fontes pirolíticas como queima de combustíveis fósseis (gasolina, querosene, diesel) e óleo bruto e com processos de combustão envolvendo biomassa e carvão, quando há evidências desses eventos (NEFF, 1979; YANKER et al., 2002). Os HPAs pirolíticos mais abundantes são fluoretano, pireno, benzo[a]antraceno, criseno benzofluorantenos, benzopirenos, indeno [1,2,3-c,d] pireno e benzo[g,h,i]perileno (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

4.5 ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS

Dos elementos constituintes da crosta terrestre apenas dez (10) são considerados elementos maiores (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P), os outros elementos são considerados elementos traço e suas concentrações em matrizes ambientais, como o solo, ficam abaixo de 100 mg kg^{-1} . Os teores naturais dos elementos traço no solo estão relacionados à sua matriz mineralógica, uma vez que, estes ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Embora existam em baixas concentrações na crosta terrestre, as intensas atividades antrópicas durante os últimos séculos, aumentaram significativamente as concentrações dos elementos traço (metais traço) no meio ambiente (BAIRD, 1998; CALLENDER, 2004). Os metais e metaloides são considerados contaminantes quando suas concentrações no ambiente excedem os valores estabelecidos ou adotados por órgãos de proteção ambiental (FORSTNER; WITTMANN, 1981), tais como o da United States Environment Protection Agency – USEPA e Canadian Council of Ministers of the Environment- CCME.

O descarte de resíduos industriais e urbanos, a utilização de agrotóxicos e fertilizantes são as fontes de emissões antrópicas mais impactantes dos metais para o meio ambiente. Estes compostos chegam ao ambiente estuarino, principalmente, associados ao material particulado em suspensão e/ou dissolvidos na coluna d'água dos sistemas fluviais e também por deposição atmosférica. A posterior deposição e acúmulo desses metais nos sedimentos estuarinos dependerão das características da região (LACERDA; SOLOMONS, 1998; OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Os metais fazem parte da composição de vários agrotóxicos e fertilizantes, por isso, em comunidades rurais, insumos agrícolas como pesticidas, calcários,

fertilizantes minerais e orgânicos são as principais fontes de liberação destes compostos para o solo. Alguns pesticidas têm altas concentrações de Zn, chegando até 25% de massa total, dessa forma, o uso de agrotóxicos contendo sais de Zn, bem como, arsenatos de Cu e Pb e compostos organo-metálicos têm elevado os níveis de contaminação desses elementos nos solos, rios e sedimentos fluviais e estuarinos (TILLER,1989; KIEKENS,1990).

Pezzarossa et al.(1993), verificaram que a aplicação de fertilizantes fosfatados em hortaliças aumentava a concentração de Zn no solo. Gimeno-Garcia et al. (1996), também registraram a incidência de metais traço na aplicação de pesticidas e fertilizantes em cultivo de arroz, resultando em altas concentrações de Cu, Zn, Co e Cd advindos de superfosfatos e pesticidas.

Pesquisa realizada por Ramalho et al. (2000) mostraram que os sedimentos da Microbacia de Caetés, Paty do Alferes- RJ, apresentavam incrementos nos teores dos metais Cd, Co, Cu, Mn Ni, Pb e Zn, em relação aos baixos valores obtidos desses elementos à montante da área de influência da atividade agrícola, com destaque para os aumentos na concentração de Zn e Mn que foram próximos de 200%. Campos et al. (2005), também constataram presença de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fosfatos naturais e solúveis, sendo este insumo indicado como a principal fonte de introdução de Cd por atividades antrópicas

Os metais presentes em sedimentos podem estar sob diferentes fases geoquímicas devido às condições ambientais do meio sedimentar e também da coluna d'água. A determinação da fase geoquímica em que o metal se encontra no sedimento torna-se, portanto, uma importante ferramenta para compreender se o mesmo está biodisponível ou não para o ambiente (TESSIER et al., 1979; LOUREIRO et al., 2012).

Além disso, a capacidade de transferência e biodisponibilidade dos metais no ambiente diferem de acordo com suas formas químicas, podendo os metais dissolvidos ou fracamente adsorvidos estarem disponíveis para as plantas e organismos aquáticos, enquanto que, os metais ligados a rede cristalina estrutural dos minerais só estão disponíveis para a biota caso ocorra um intemperismo geoquímico (CALMANO et al.,1993). Esta mobilidade e disponibilidade dos metais traço é diretamente controlada pelas reações químicas e processos físicos que dependem de alguns parâmetros como pH, condição redox do meio, capacidade de

troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica e constituição mineralógica (MATOS et al., 2001). Esses parâmetros, por sua vez, são controladores dos equilíbrios físico-químicos, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e complexação dos metais (SALOMONS; FÖRSTNER, 1980; 1984).

A granulação dos sedimentos é outro importante fator de controle da distribuição de metais traço em áreas costeiras. As frações mais finas do sedimento, como silte e argila, possuem grandes áreas superficiais com alta capacidade de adsorção, fazendo com que a matéria orgânica e os óxidos de Fe-Mn fiquem adsorvidos a esta superfície. Desta forma, os sedimentos finos desempenham importante papel no controle da deposição dos metais traço em áreas costeiras e estuarinas (HORNBERGER et al., 1999; IP et al., 2006).

As respostas às reações e processos ocorridos nos sedimentos são inerentes para cada fase em que o metal se apresenta. Por exemplo, para o Alumínio (Al), ocorre a floculação dos aluminossilicatos em ambientes estuarinos, sendo este um mecanismo dominante no processo de retenção desse elemento no sedimento. Para o Fe, a solubilidade dos oxi-hidróxidos em águas fluviais é afetada pela mudança na sua especiação em zonas de mistura, em decorrência da competição de cátions de origem marinha na neutralização das cargas desses compostos. A concentração de Mn dissolvido, por sua vez, é afetada pelas condições redox do ambiente, favorecendo a oxidação de Mn^{2+} a Mn^{4+} e conseqüente deposição no sedimento. Já a presença de sulfetos em ambiente redutor, favorece a precipitação de metais como, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Mo e Pb. Contudo, a natureza das interações dos metais traço com os minerais tipo sulfeto é fortemente dependente das propriedades intrínsecas dos metais (COOPER; MORSE, 1998).

Nos últimos anos, o estudo das concentrações de metais traço em sedimentos de ambientes estuarino, no intuito de se entender as mudanças ambientais ocorridas, vem sendo bastante utilizado em testemunhos verticais (HORNBERGER et al., 1999; SILVA, P et al., 2011; BAPTISTA NETO et al., 2013; CHO et al., 2015). De uma forma geral, um aumento nas concentrações desses metais em testemunhos pode representar variações temporais da deposição atmosférica, escoamento superficial nas bacias de drenagem, e outros tipos de influxos associados a atividades antrópicas (BORGES et al., 2007).

Além disso, a variação da concentração de elementos químicos em sedimentos pode ser caracterizada em função de fatores como a geologia da região, o uso e ocupação da área do entorno, o regime hidrológico, o tipo de vegetação e a presença de mineralizações (PEREIRA et al., 2007; MAHIQUES et al., 2013)

Como a concentração dos metais traço nos sedimentos é fortemente influenciada pelas diferentes frações granulométricas, torna-se importante e necessário eliminar o efeito do tamanho das partículas, para corrigir esta variação. Esta correção pode ser feita através de uma normalização com substâncias que apresentem grande afinidade com os contaminantes (ex. MO) e os argilominerais (normalização geoquímica). Entretanto, deve-se ter cuidado na escolha do elemento normalizador, pois, não se pode utilizar um elemento normalizador que possua maior coeficiente de variação que os metais traço a serem normalizados, para não se obter valores distorcidos de enriquecimento dos metais (WEIJDEN, 2002)

4.6 COMPORTAMENTO EQUALIZADO DOS METAIS-TRAÇO AO LONGO DO PERFIL SEDIMENTAR

O efeito da granulometria e as variações mineralógicas podem afetar significativamente os resultados analíticos quando se usa sedimentos para monitoração da contaminação por metais traço (HONORATO, 2002). Dessa forma, quando os teores dos metais e demais elementos traço são analisados e exibidos sob a forma evolutiva em perfis sedimentares, podem indicar que o incremento dos valores está relacionado a capacidade sortiva dos sedimentos, ou seja, as argilas e MO associadas, tendo-se uma falsa impressão que está ocorrendo uma ampliação da poluição, como se fosse um aumento do fornecimento de contaminantes fixados, à medida que aumenta a quantidade de material sedimentar adsorvente (LIMA et al., 2010).

Para eliminar este efeito matriz, vários autores utilizam o Fator de Enriquecimento (FE) como procedimento de normalização (equalização), na intenção de mostrar se o ambiente sedimentar está sendo de fato enriquecido em contaminantes (HORTELANI et al., 2008; LIMA et al., 2010), considerando elementos conservativos como referência.

A frequente utilização do alumínio como elemento normalizador na equalização dos metais no perfil sedimentar baseia-se na hipótese que esta espécie

química está concentrada na fração argilomineral dos sedimentos e que os aluminossilicatos são os principais constituintes da fração fina com a qual os metais traço estão associados (SALOMONS; FORSTNER, 1984), além de considerar que todos os metais tenham igual tendência na adsorção com os argilominerais e que não haja influência de outros processos complexantes como por exemplo a MO, óxidos e hidróxidos Fe/Mn, bem como, a participação desses metais na formação de sulfetos.

Porém, esta afirmação não pode ser confirmada em casos de processos de alteração ambiental, quando os processos hidrolíticos são capazes de formar gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou alumínio iônico (Al^{+3}) (KRAUSKOPF; BIRD, 1995).

4.7 GEOCRONOLOGIA DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos acumulados em estuários constituem um registro histórico sobre as mudanças ocasionadas em decorrência de intervenções antrópicas. Dessa forma, a geocronologia de sedimentos apresenta-se como uma alternativa viável e de grande importância na determinação da história recente da contaminação por metais traço. A presença de radioatividade nos sedimentos é decorrente do decaimento dos elementos radioativos neles presentes naturalmente, bem como, daqueles removidos da atmosfera por precipitação e que se depositam através de processos de sedimentação (BONNOTO; LIMA, 2006; NERY, 2009).

Segundo Trumbore (2000), dentre os métodos geocronológicos empregados como estudo do Pleistoceno Tardio e Holoceno, o mais difundido é o método isotópico baseado no C^{14} . Porém, o intervalo de aplicabilidade desse método é geralmente estabelecido entre 300 e 50.000 anos, sendo que a sua precisão é variável, dependendo da escala de calibração utilizada para conversão dos anos em idades relacionadas ao tempo decorrido entre o presente e o passado. Por isso, para períodos de tempo curto, inferiores ao intervalo de precisão do método ^{14}C , outros métodos são utilizados, baseado nas séries de desequilíbrio do U e Th, em especial do ^{210}Pb e no decaimento radioativo de radionuclídeos artificiais, como o ^{137}Cs .

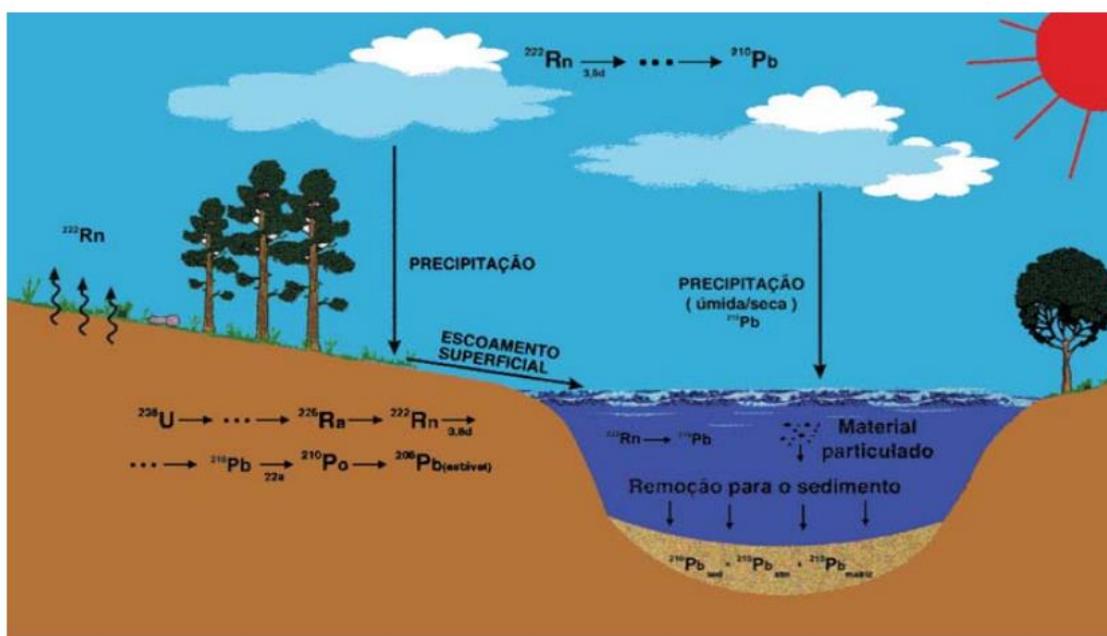
Os principais radionuclídeos utilizados como traçadores em processos geocronológicos aplicados na datação referente a uma escala de tempo de algumas décadas são ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^7Be , ^{210}Po (SANTOS. I et al., 2008; LI et al., 2010; ALEWELL et al., 2013;). Datações com o ^{210}Pb são utilizadas com grande

sucesso para a cronologia de sedimentos recentes e possui grande importância no estabelecimento do histórico ambiental de uma região.

O método da geocronologia com o ^{210}Pb se baseia na série de decaimento do ^{235}U , cujo produto final é o ^{206}Pb (estável). Devido a meia vida relativamente baixa do Pb ($T_{1/2} = 22,3$ anos), o método de obtenção de taxas de sedimentação predominantemente utilizado para registros sedimentares recentes tem seu intervalo de confiança restrito a um período de tempo em torno de 120 anos (TESSLER et al., 2006; BONOTTO; LIMA, 2006).

O ^{238}U presente nas rochas depois de uma série de decaimentos forma o ^{226}Ra . Este radioisótopo possui tempo de meia vida de 1.622 anos e ao emitir uma partícula alfa transforma-se no ^{222}Rn . O ^{210}Pb , por sua vez, é proveniente da atmosfera, como consequência do decaimento do ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ dias), que escapa do solo por ser um gás (Figura 3). Essa fração de ^{210}Pb denomina-se ^{210}Pb atmosférico, não suportado ou, em excesso. O ^{210}Pb formado é transportado pelo escoamento superficial para os rios e lagos e depositado nos sedimentos de fundo (BONOTTO; LIMA, 2006; ALVAREZ-IGLESIAS et al., 2007). Além do Pb em excesso, os sedimentos também possuem uma concentração de atividades proveniente do ^{210}Pb formado do decaimento do ^{226}Ra presente nos sedimentos, que é chamado de Pb suportado

Figura 3: Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb no meio ambiente



Fonte: GODOY et al. 2006

Portanto, os níveis de ^{210}Pb em camadas mais profundas de sedimentos, correspondem a concentração do ^{210}Pb no sedimento transportado para os estuários pelas drenagens continentais, enquanto que as concentrações deste radioisótopo nas camadas superiores estão em excesso e tende a decrescer ao longo da camada sedimentar (GODOY et al., 2006).

A concentração da atividade ^{210}Pb decai conforme sua meia vida, assim o perfil de decaimento radioativo *versus* a profundidade do testemunho pode fornecer informações a respeito da taxa de sedimentação de um determinado ambiente.

Para determinação geocronologia de eventos ambientais do quaternário tardio, a metodologia de datação com ^{14}C a partir da MO preservada em sedimentos, tem sido utilizada com sucesso (CARVALHIDO et al, 2014). Este método se baseia na produção do carbono radioativo (^{14}C), nas camadas mais altas da atmosfera, através da interação de nêutrons cósmicos com átomos de nitrogênio (^{14}N). O ^{14}C formado é então oxidado a $^{14}\text{CO}_2$ pela reação com o oxigênio do ar, entrando no ciclo global do carbono (PESSENDA et al., 1998).

A assimilação do ^{14}C nos seres vivos pode ocorrer de forma direta (no caso das plantas através da fotossíntese) ou indireta (animais herbívoros e carnívoros). Desta forma, todos os seres vivos reabastecem-se continuamente do ^{14}C durante sua vida (figura 4). Na morte das plantas ou animais a entrada do ^{14}C cessa e o tempo da morte (idade) pode ser estabelecido pela determinação do ^{14}C residual. O ^{14}C que possui meia vida de 5.739 anos desintegra-se emitindo uma partícula β transformando-se em ^{14}N . A idade da amostra é determinada em razão da atividade residual da mesma, considerando que uma amostra recente tem atividade de 13,6 dpm/gC. Esta atividade tende a diminuir exponencialmente com o aumento do tempo em que a amostra parou de assimilar o ^{14}C , segundo a equação:

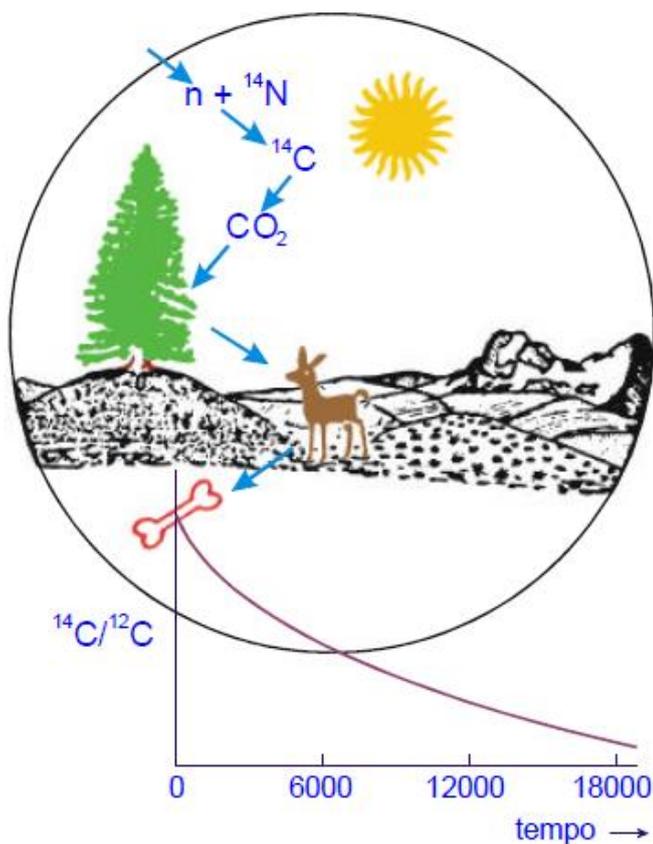
$$A = A_0 * e^{-\lambda t}$$

Onde A= Atividade da amostra; A_0 =Atividade do padrão inicial

λ =constante desintegração; t= tempo (idade da amostra)

Por convenção internacional utiliza-se o valor da meia-vida do ^{14}C como 5568 anos, que foi determinado na década de 50, quando o método da datação por ^{14}C começou a ser usado, o que representa um erro da ordem de 3% (PESSENDA et al, 1998).

Figura 4: Diagrama indicando a formação natural do ^{14}C na alta atmosfera, sua incorporação nos seres vivos e o decaimento radioativo após a morte dos mesmos.



Fonte: Pessenda et al. (1998)

A atividade de ^{14}C de uma amostra é determinada empregando-se contadores proporcionais gasosos, espectrômetros de cintilação líquida de baixo nível de radiação de fundo e/ou a técnica de AMS (Accelerator Mass Spectrometry), que é utilizada para amostras com baixa concentração de carbono orgânico ($< 0,1\text{g}$)

5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

5.1 BREVE HISTÓRIA DO MUNICÍPIO DE GOIANA-PE

Em 1534, Dom João III com a intenção de colonizar as terras brasileiras, impedir as investidas dos corsários, dar início aos núcleos populacionais e combater as investidas dos franceses, resolveu dividir as terras brasileiras em Capitânicas hereditárias. Das três Capitânicas recebidas por Pero Lopes de Souza foi na capitania de Itamaracá que teve origem o povoado de Goiana (na língua Tupi significa “gente estimada”). Tornando-se mais tarde Capitania Real, Goiana começou a fazer parte da Capitania de Pernambuco (JORDÃO FILHO, 1978).

A partir do ano de 1570 foram construídos os primeiros engenhos de açúcar em Goiana, sendo o engenho Racunzáem o primeiro deles, situando-se na margem norte do Rio Capibaribe-Mirim. Neste local, até o início do século XX, existia o Engenho Goiana Grande, onde atualmente se encontra a usina N.S das Maravilhas. Os engenhos de Goiana fizeram a riqueza de muitos moradores e alguns tornaram-se barões do Império Brasileiro devido a alta produção de seus engenhos. Porém, a chegada das usinas promoveu o fechamento de muitos engenhos de banguê. Como eram mais modernas, as usinas não precisam de escravos, mas, de trabalhadores assalariados. Essa foi uma das razões para que a Câmara de Goiana proclamasse o fim da escravidão em março de 1888, meses antes que a princesa Isabel assinasse a Lei Áurea, em maio de 1888 (JORDÃO FILHO, 1978).

Devido ao progresso econômico de Goiana, em 05 de maio de 1840, a então vila foi elevada à categoria de cidade, através da lei nº 86, suprimindo a Vila de Itamaracá, seguindo a anexação de suas terras aos termos de Goiana e Igarassu (MACHADO, 1990). Até os fins do século XIX Goiana era a segunda mais próspera cidade de Pernambuco, por possuir posição geográfica favorável e ser uma cidade essencialmente fluvial, embora grande parte do seu município seja banhado pelo oceano Atlântico. A cidade fica situada nos vales dos rios Tracunhaém e Capibaribe Mirim, em cuja confluência se forma o Rio Goiana, onde ficava localizado o principal porto da vila (figura 5), a menos de 20 km do Oceano Atlântico.

Esta posição geográfica tornara a cidade o foco das atividades econômicas e artesanais de uma vasta região de Pernambuco, em um período em que a receita pública do estado suplantava a de São Paulo (MACHADO, 1990).

Figura 5: Foto do antigo porto de Goiana



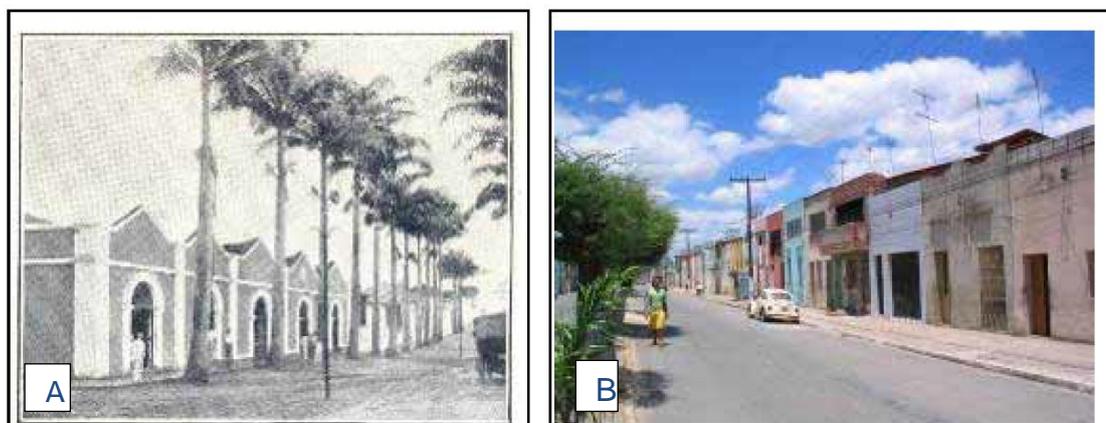
Fonte: Barreto et al. 2007

No período colonial, vários portos do município, tal como “Porto Jacaré” e “Porto das Barças”, situados no Rio Capibaribe – Mirim, serviam de escoadouro das mercadorias embarcadas para Recife, ou para outras cidades brasileiras. Goiana foi o polo abastecedor de grande parte das províncias do Nordeste e era intenso o número de embarcações, inclusive navios, que entravam e saíam de seus portos (MACHADO, 1990). Essas embarcações levavam açúcar e aguardente de cana produzidos nos 94 engenhos do município, algodão, couros curtidos e salgados, madeiras de construção e de tinturaria, óleo de mamona e deixavam gêneros de subsistência como: feijão, farinha, bacalhau e carne-seca, além de perfumes, baixelas entre outros (JORDÃO FILHO, 1978).

A cidade de Goiana teve a primeira tipografia do estado de Pernambuco, em 1824, que foi fechada pouco tempo depois. Porém, em 1868 foi instalada outra tipografia na cidade dando início à ascensão da imprensa de Goiana nessa região, com muitos jornais sendo impressos no município entre os séculos XIX e XX. No século XIX, 17 jornais circularam na cidade de Goiana e no século XX, registrou-se a circulação 31 jornais, até 1954. Alguns desses periódicos tiveram longos períodos de circulação, destacando-se “A Voz de Goyanna” (1915 a 1930), o Jornal “O Município” (1919 a 1925), o Jornal “O Goianense” (1930 a 1937) e o Jornal “A União Sindical” de 1936 a 1942 (NASCIMENTO, 1970).

Em 1894, se instalou na cidade a primeira indústria do município, a Fiação de Tecidos Goiana – FITEG, que construiu a primeira Vila Operária da América Latina, (figura 6) e foi fechada na década de 1950 depois de declarar a sua falência. De 1901 a 1906, transitou no município o primeiro ônibus do Brasil, importado pela Companhia de Transporte de Goiana. O veículo destinava-se ao transporte de passageiros entre a cidade de Goiana e Recife, pela histórica estrada de rodagem, que hoje é a BR-101 Norte. Com lotação de 12 passageiros, este ônibus fez sua primeira viagem no dia 23 de março de 1903. O veículo só resistiu 5 anos, pois a viagem total, com cerca de setenta quilômetros, levava em torno de nove horas e nesse período as viagens suburbanas custavam muito caro (FIDEPE,1981; SOUZA, 2010).

Figura 6: Vila Operária de Goiana em 1921(A) e em 2004(B)



Fonte: Barreto et al. 2007

No início do século XX verifica-se o início do declínio da cidade de Goiana, perdendo a posição da segunda cidade mais importante do estado. Um dos fatores que contribuiu para este declínio foi a construção da estrada de ferro ligando Recife a João Pessoa, contornando por Timbaúba, sem passar por Goiana, bem como, a abertura das estradas de rodagem que, facilitava o comércio entre Recife e as demais Capitais do Nordeste e as cidades do interior. Assim, os caminhões foram substituindo as barcaças no transporte de mercadorias, até o total desaparecimento dessas na década de 50.

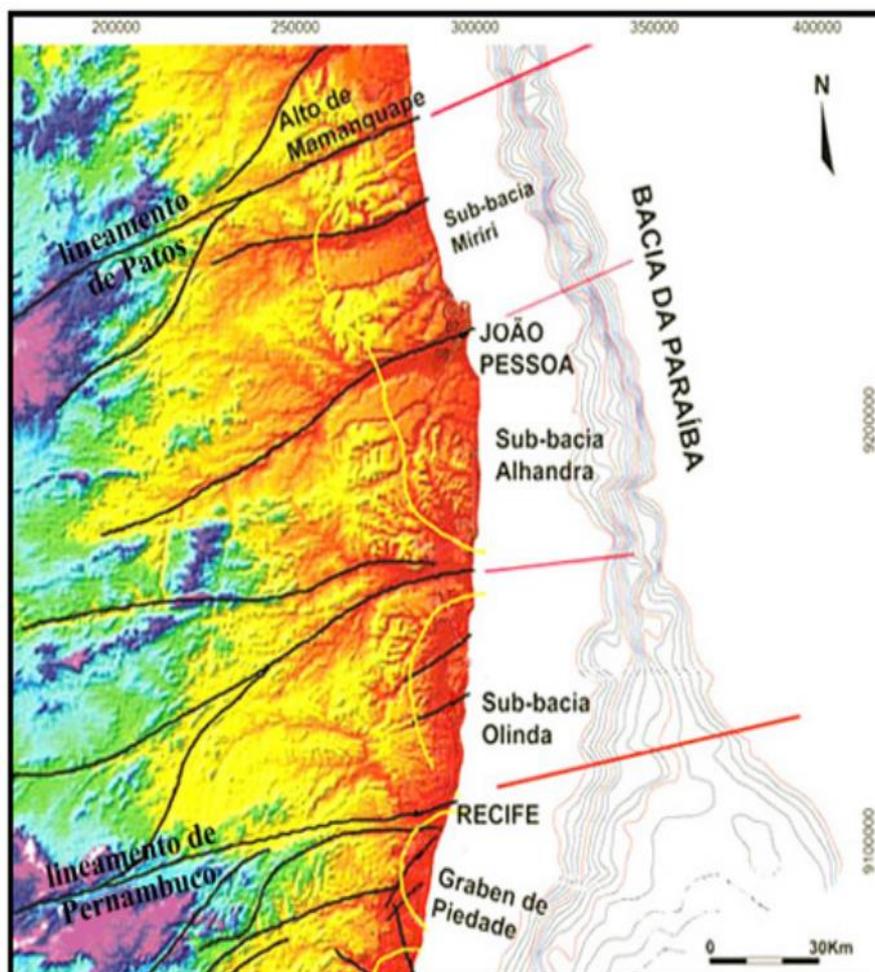
Outro fator que contribuiu para agravar o processo de decadência de Goiana foi a crise açucareira, na substituição dos antigos engenhos banguês pelas usinas

de açúcar, pois, enquanto os senhores de engenho tinham seus interesses econômicos e políticos centrados na cidade, os usineiros centralizavam seus negócios na capital, onde residiam (JORDÃO FILHO,1978).

5.2 GEOLOGIA E RELEVO DO MUNICÍPIO DE GOIANA

A sequência sedimentar cobrindo o município de Goiana pertence à Bacia da Paraíba, que compreende três sub-bacias: Miriri, Alhandra e Olinda (LIMA FILHO,1998) (figura 7). A sub-bacia Olinda (onde está situada a área de estudo) está preenchida pelas formações Beberibe, Itamaracá, Gramame, Maria Farinha, Formação Barreiras e depósitos Neogênicos continentais e marinhos.

Figura 7: Bacia do Paraíba e suas subdivisões



Fonte: Lima et al. 2009

O Embasamento Cristalino serve de substrato impermeável à referida bacia, sendo encontrado em profundidades que variam de 20 a 30 m na periferia da planície costeira, até 240 m próximo à costa. É constituído por gnaisses, migmatitos, xistos e granitos, proterozóicos e apresenta-se cortado por grandes falhas transversais (LGGM, 1992)

A Formação Beberibe é a unidade litoestratigráfica basal da Bacia sedimentar Paraíba e encontra-se recoberta pela formação Itamaracá, Gramame e Maria farinha, respectivamente (figura 8). Essa unidade é formada por um espesso pacote de arenitos com granulação variável e espessura média de 230 a 280 m, e máxima de 360 m (LEAL E SÁ, 1998). Uma espessa camada de areia recobre alguns trechos da superfície da Formação Beberibe, de modo que ela é muito explorada nas áreas não urbanizadas para extração de areias, utilizadas na construção civil.

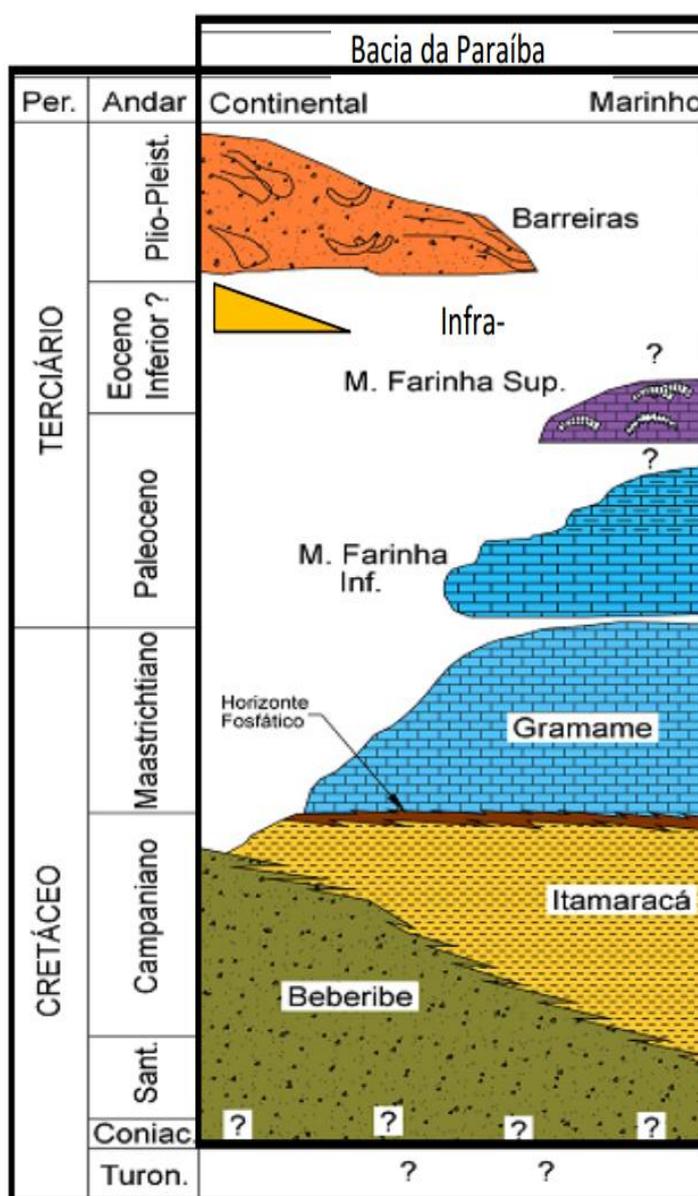
A Formação Itamaracá são rochas sedimentares, representadas por arenitos calcíferos de caráter marinho, calcários com siliciclastos e margas. Os depósitos da Formação Itamaracá são restritos à Bacia da Paraíba e muitas vezes é descrito por autores como constituintes da porção basal da Formação Gramame (Barbosa *et al.*, 2007). Possui uma espessura média de 280 m. A fácies fosfática é formada por arenitos calcíferos, argilosos e fosfatizados e a parte detrítica é constituída por quartzo, argila (montmorilonita, illita e caulinita) e pouco feldspato (microclina); a fração carbonática está representada por calcita e dolomita e a fração fosfática é a fluorapatita e crandallita (MENOR; AMARAL, 1977)

A Formação Gramame se superpõe à Formação Itamaracá e Beberibe, sendo a terceira unidade em extensão no litoral Norte de Pernambuco. Esta unidade carbonática de ambiente marinho raso possui espessura média inferior a 55 m, dos quais mais de dois terços são representados por calcários argilosos cinzentos (LEAL E SÁ, 1998). Os depósitos dessa formação apresentam-se, frequentemente, recobertos por sedimentos da Formação Barreiras.

A Formação Barreiras ocorre de forma descontínua ao longo da Bacia Paraíba e é a mais extensa das unidades geológicas regionais, incluindo sedimentos areno-argilosos pouco consolidados, de origem continental (LGGM, 1992; BARBOSA *et al.*, 2003). Estes sedimentos provêm basicamente dos produtos resultantes da ação do intemperismo sobre o embasamento cristalino, que limita esta formação pelo lado oeste, mais para o interior do continente.

Recobrimo os sedimentos da Formação Barreiras encontram-se os depósitos de Cobertura Quaternária, com espessura variando entre 1 a 36 m e constituídos por sedimentos incoerentes, de granulometria variada formada por cascalho, areias variadas, argilas, limos e vasas. São formados também pelos terraços que ocorrem nos vales fluviais, pelas planícies de inundação atuais e depósitos flúvio-lacustres, além dos terraços marinhos Holocênicos e Pleistocênicos, areias de praias, e recifes de arenitos. Na foz de alguns rios encontram-se ainda depósitos de pântanos de mangue e flúvio-lagunares (OLIVEIRA, 2003)

Figura 8: Carta Estratigráfica da Bacia da Paraíba



Fonte: Lima et al. 2009

5.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SOCIAIS DO MUNICÍPIO

Segundo o Diagnóstico do Município de Goiana (CPRM, 2005) o município de Goiana está localizado na mesorregião Mata e na Microrregião Mata Setentrional do Estado de Pernambuco, limitando-se a norte com o estado da Paraíba, a sul com Itaquitanga, Igarassu, Itapissuma e Itamaracá, a leste com o Oceano Atlântico, e a oeste com Condado e Itambé.

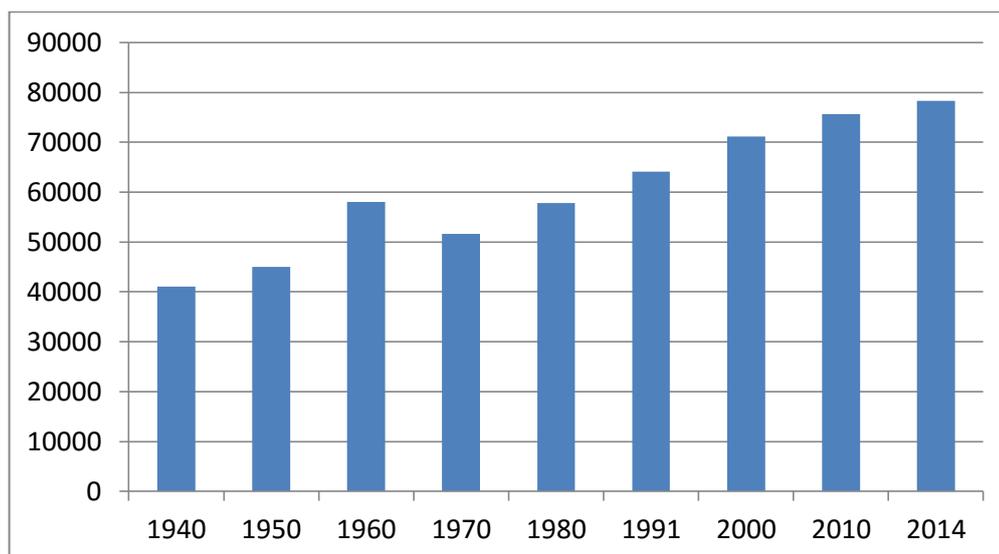
A pequena área do município que se insere na unidade das Baixadas Costeiras é caracterizada por restingas, mangues e dunas. A vegetação que melhor caracteriza a área é a Mata Atlântica, hoje bastante reduzida, bem como a vegetação de mangue, que margeiam os rios Goiana/Megaó e Itapessoca com os manguezais mais extensos do litoral norte (FADURPE, 2010; CPRH, 2003)

A área municipal ocupa 501,17 km² (IBGE, 2010) e representa 0,5% do Estado de Pernambuco, distante 65,7 km da capital Recife, com acessos via rodovia BR-101, PE-15 ou PE-01. Sua população era de 75.644 habitantes em 2010 (IBGE, 2010), com crescimento populacional de 90% em 70 anos (1940-2010) (figura 9). Neste censo, revela-se que 61,2% dos seus habitantes estão na zona urbana e 38,8% na zona rural.

Nos últimos 10 anos o número de veículos tem crescido bastante no município. Em 2014 estavam registrados 23.022 veículos, dentre os quais ônibus, automóveis, caminhões, caminhonetes e motocicletas, o que representa quase 1% do total de veículos registrados em Pernambuco nesse mesmo ano (DENATRAN, 2014).

Segundo a CPRM (2005) existem 17.105 domicílios particulares permanentes no município, e dentre estes, 10.745 (17,5%) são abastecidos pela rede geral de água; 2.993 (19,7%) são atendidos por poços ou fontes naturais e 3.367 (19,7%) atendidos por outras formas de abastecimento. No município estão cadastrados 30 poços, sendo 02 poços escavados (caçambas/ cisternas) e 28 tubulares.

Figura 9: Evolução demográfica do Município de Goiana de 1940 até 2010 com estimativa para 2014



Fonte: Adaptado de Formiga (2012)

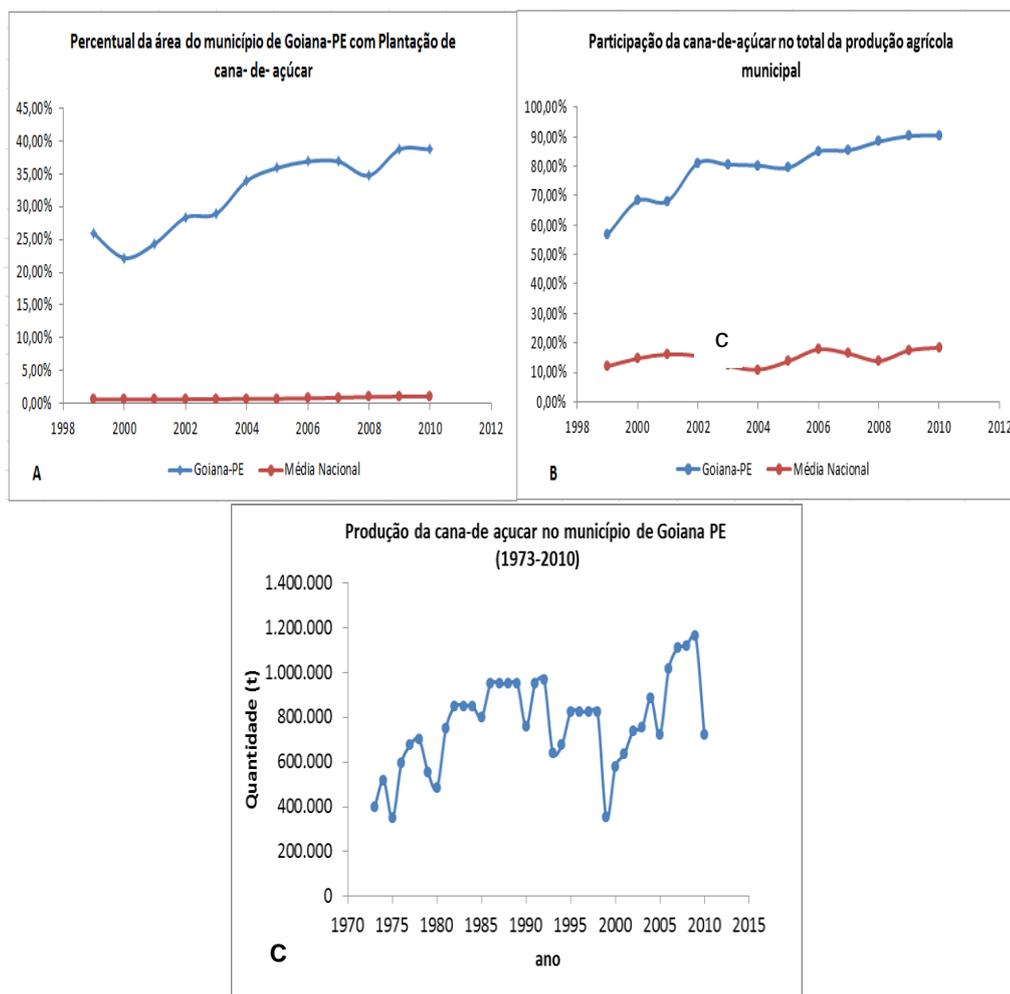
No final do século XIX o cultivo da cana-de-açúcar sofreu uma queda gradual em todo o estado de Pernambuco, devido à substituição dos antigos engenhos banguês (que produziam um açúcar de cor escura, mascavo) pelos engenhos centrais e usinas. Pernambuco que tinha mais de 100 usinas chegou a ter cerca de 40 na década de 90 do século XIX. Por volta de 1950, as pequenas usinas devido a crise, tinham encerrado suas atividades (ANDRADE, 1989).

A agroindústria foi novamente dinamizada no estado a partir da criação do Proálcool, nos anos 70 do século XX, com o intuito de reduzir a dependência do Brasil pelo petróleo externo, estimular o cultivo da cana-de-açúcar para uso como aditivo da gasolina, e ao mesmo tempo para produção em série de veículos movidos a álcool. Dessa forma, ocorreu a expansão do cultivo da cana-de-açúcar até por áreas ecologicamente pouco favoráveis (ANDRADE, 2001).

Nos anos 90, com a extinção do IAA e do Proálcool, o setor açucareiro enfrentou outra forte crise, e algumas usinas e destilarias encerraram suas atividades na safra de 1998-1999. A crise se agravou devido à determinação de liberação do tabelamento dos preços do açúcar e do álcool e da exportação desses produtos. Sobreveio, com isso, a redução do número de veículos movidos exclusivamente a álcool, o que levou o setor sucroalcooleiro a uma queda, comprometendo uma cultura que foi muito rentável durante vários anos (CUENCA;

MANDARINO, 2007). Porém, a partir do ano 2000, o município de Goiana inicia recuperação dessa crise, ocorrendo um aumento na área de cultivo e produção da cana-de-açúcar (figura 10), ocupando o 3º lugar em produção no estado de Pernambuco.

Figura 10: Percentual da área territorial do município de Goiana-PE com cultivo de cana-de-açúcar de 1998 a 2010(A,B) e Produção da cana-de açúcar (t) no município(C)



Fonte: Adaptado do Ipeadata (2011)

O município possui um distrito industrial criado pela lei estadual nº 10.918 (30/06/1993), formado inicialmente por cinco empresas: Fábrica de embalagens de papelão-Klabin, Cimento Nassau (maior fábrica de cimento do Estado), Fábrica de sucos Canaã, Produtos alimentícios Pérola, e Fábrica de Pré-Moldados Goiana.

Atualmente, verifica-se uma nova fase de crescimento econômico no município, desde a fundação do polo farmacoquímico, encabeçado pela HEMOBRAS (Empresa Brasileira de Hemoderivados e Biotecnologia), operando

desde 2012, além de outras empresas como a RIFF – Laboratório farmacêutico (soro), Vita Derm (cosméticos), Brasbioquímica (glicerina bruta), IonQuímica, LAFEPE Química e IMBESA/RISHON; e do polo automotivo que tem como âncora a fábrica da Fiat Automóveis (operando desde 2015), que agrega outras 14 fábricas fornecedoras. Além destas indústrias, foi inaugurado o polo vidreiro (desde 2014), com 6 empresas associadas, tendo a Vivix Vidros Planos como empresa âncora.

5.4 A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO GOIANA

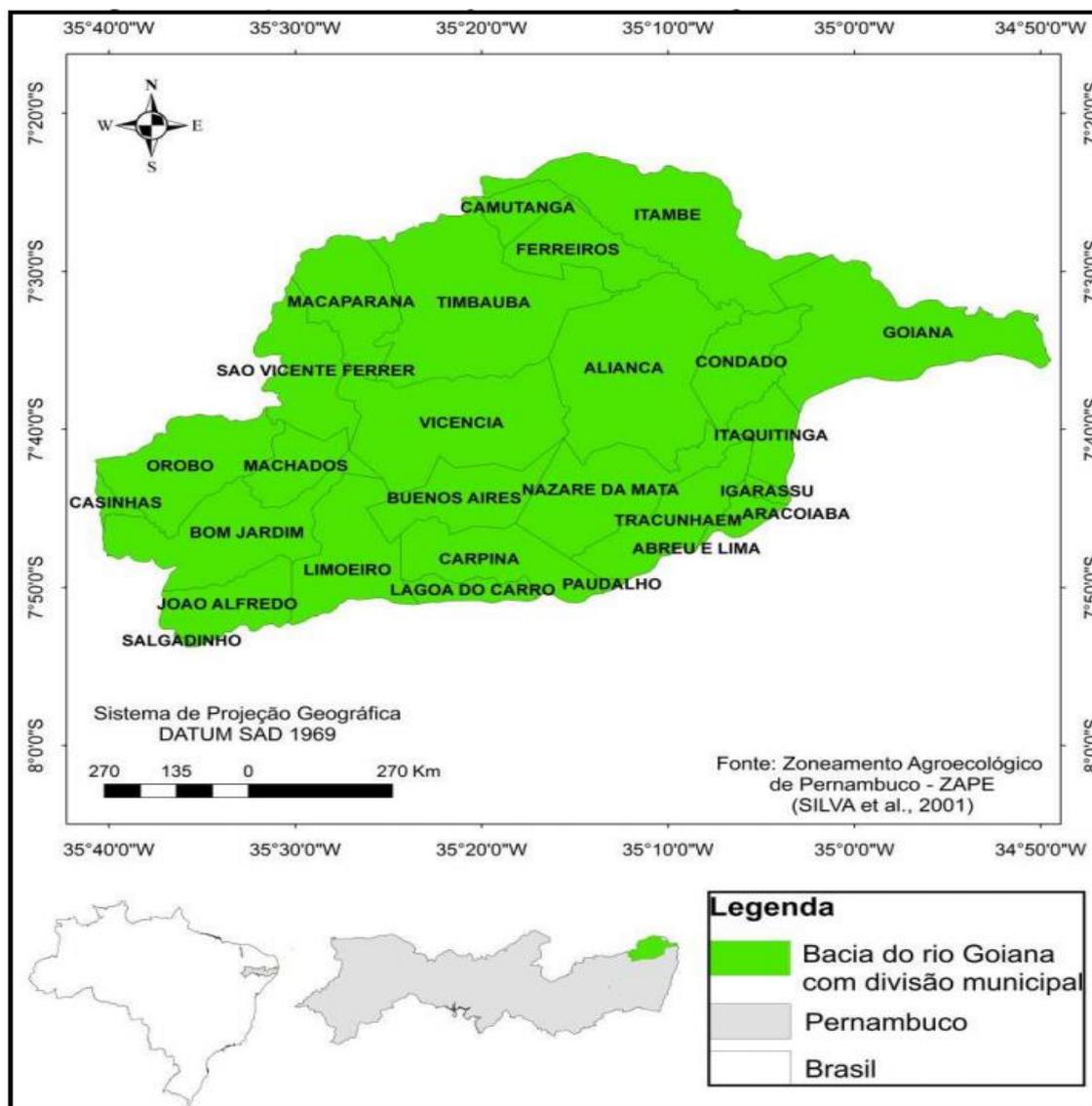
A bacia hidrográfica do Rio Goiana é formada pelas sub-bacias dos Rios Tracunhaém e Capibaribe Mirim e localiza-se quase que inteiramente no Estado de Pernambuco (figura 11). Ocupa uma área de cerca de 2.900 km² e abriga uma população de aproximadamente 500.000 habitantes, predominantemente urbana (60%), distribuída em 26 municípios. Estende-se desde a região Agreste até a Zona da Mata Norte, tendo como consequência parte de sua superfície inserida no Polígono das Secas (CPRH, 2003).

Abstraída a faixa litorânea, grande parte da bacia localiza-se em terrenos do Embasamento Cristalino, onde a recarga hídrica é reduzida e muito dependente da pluviosidade. No seu baixo curso, os seus tributários meandram terrenos da Formação Barreiras e, mais a jusante, em algumas circunstâncias, afloramentos de arenitos e de rochas carbonáticas do Cretácio. Os pequenos canais fluviais desta bacia também são receptores de efluentes domésticos.

A estrutura pedológica da bacia é composta pela presença de 11 classes de solos, dentre os quais se destacam o Argissolo Vermelho, o Luvisolo e o Gleissolo, que está presente no entorno do Rio Goiana e de seus dois principais afluentes, o rio Tracunhaem e Capibaribe-Mirim (figura 12).

Os Argissolos vermelhos possuem alta concentração de alumínio e de argila, no horizonte B. A diferença textural dificulta a infiltração de água nesse solo e o torna suscetível à erosão. Os Gleissolos geralmente se desenvolvem em sedimentos recentes, nas proximidades dos cursos d'água e podem apresentar pH baixo e teores elevados de alumínio, de sódio e de enxofre. Os Luvisolos são solos associados com alta fertilidade e boa permeabilidade. São moderadamente ácidos a ligeiramente alcalinos, com teor de alumínio baixo ou nulo e presença expressiva de argilominerais do tipo 2:1 (atividade alta da argila) (AGEITEC, 2015).

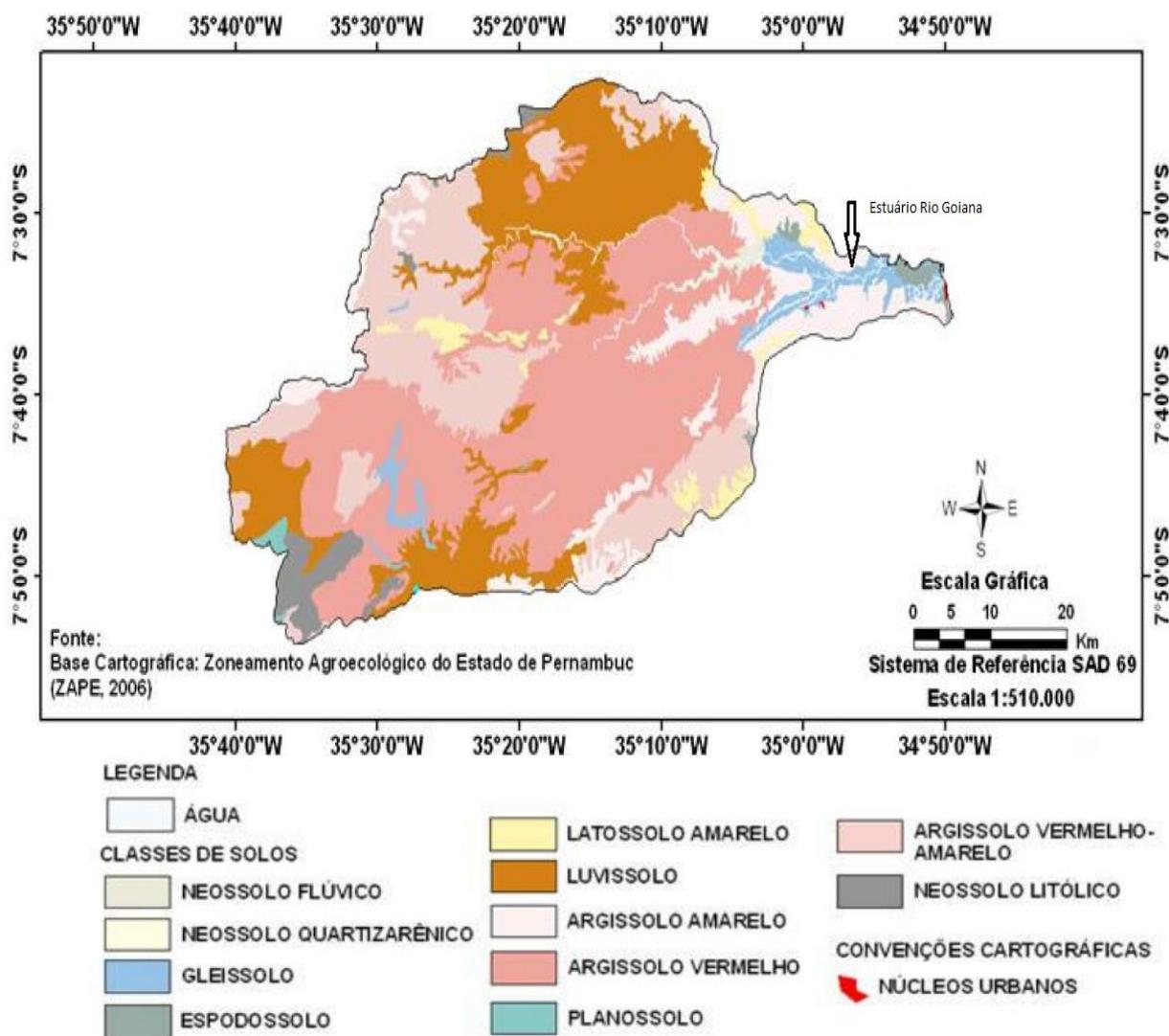
Figura 11: Bacia Hidrográfica do Rio Goiana e os Municípios que a compoem



Fonte: Rafael et al. 2015

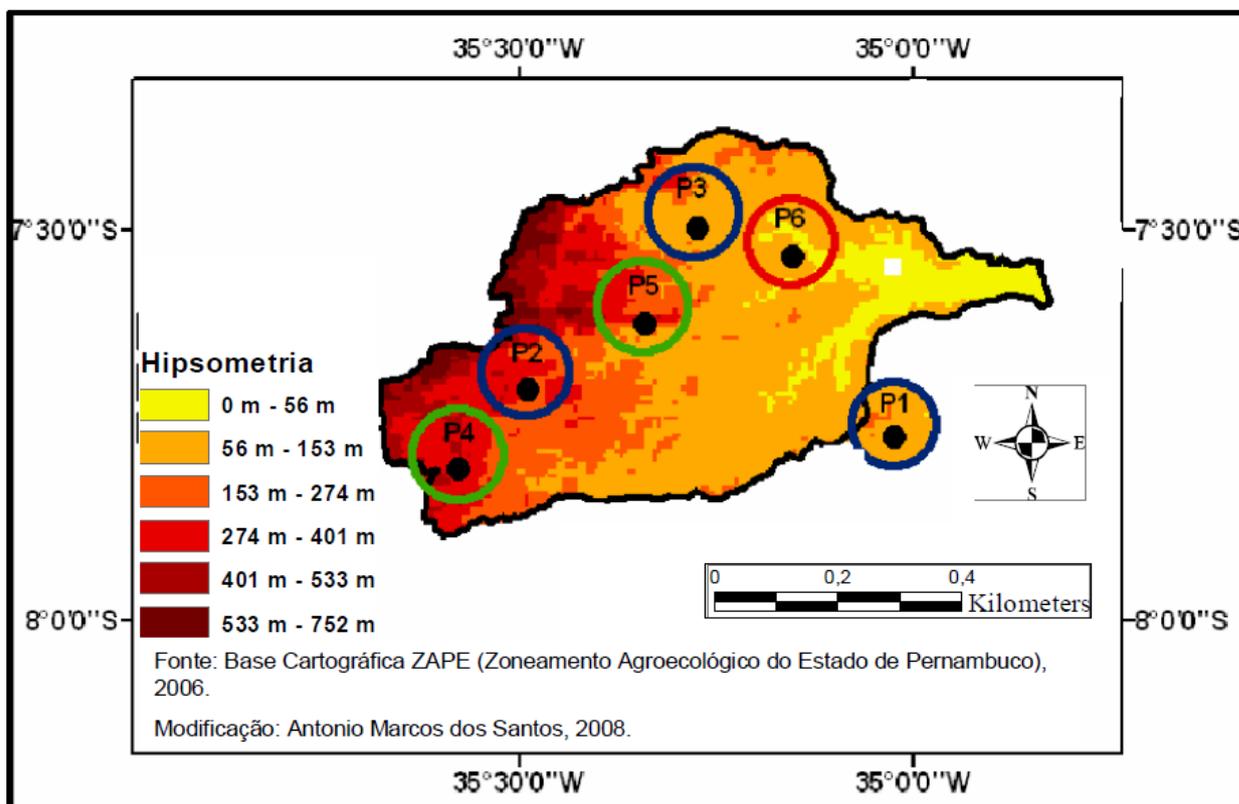
O clima na bacia hidrográfica é considerado intermediário entre o tipo úmido da Zona da Mata e o de clima seco do Sertão, apresentando características ora de uma, ora de outra, com precipitação média anual de 1.634,2 mm, conforme registros tomados no município de Goiana (CONDEPE/FIDEM, 2005). Segundo Santos, A et al. (2008), estas precipitações pluviométricas são influenciadas pela altitude do relevo desta Bacia (figura 13). Assim, os aspectos naturais corroboram para uma maior facilidade de ocorrência de enchentes nesta bacia (RAFAEL et al., 2015)

Figura 12: Estrutura pedológica da Bacia Hidrográfica do Rio Goiana-PE



O relevo moldado nos afloramentos da Formação Barreiras inclui tabuleiros com altitudes entre 40 a 50 m, próximo a planície costeira, até mais de 700 m na porção oeste da área (no espaço territorial dos municípios de Macaparana e São Vicente Férrer) (CONDEPE/FIDEM, 2005). As vertentes dos tabuleiros apresentam declividade alta (> 30 %) na maior parte da área da bacia, ocorrendo declividade média (15 a 30 %). Nas encostas voltadas para a calha dos rios Goiana, Tracunhaém e Capibaribe Mirim a declividade é baixa (< 15 %) (anexo I) A predominância de alta declividade, constitui um fator fortemente restritivo do uso agrícola e urbano do solo na bacia (CPRH, 2003)

Figura 13: Mapa hipsométrico da bacia hidrográfica do rio Goiana-PE com pontos de monitoramento pluviométrico



Fonte: Santos et al., (2008)

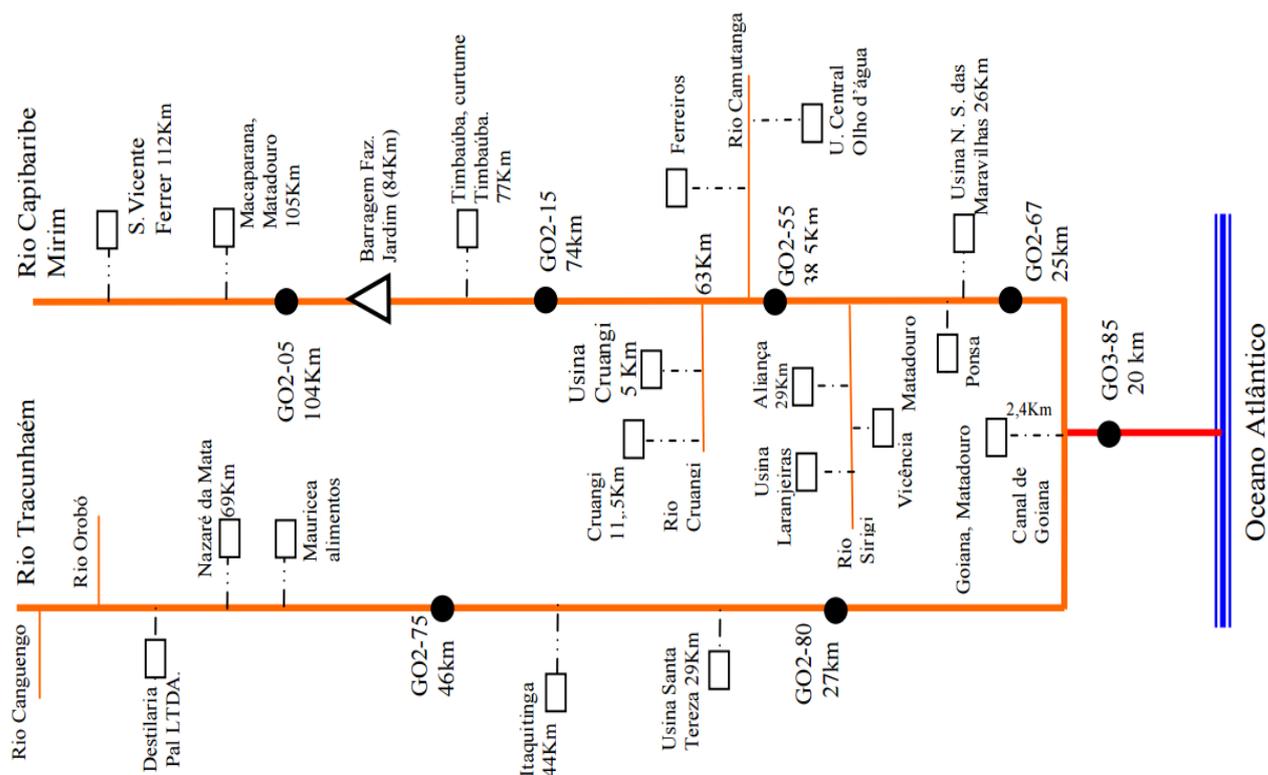
O uso e ocupação do solo dessa bacia incluem uma urbanização parcialmente ou não planejada, indústrias de base, agroindústria canieira (plântio, moagem e produção de açúcar e álcool), policulturas (coco, mandioca, frutas tropicais e agricultura de subsistência), pecuária, reservas da Mata Atlântica e, no seu estuário, manguezais, aquicultura (carcinocultura,) e pesca (CPRH, 2003).

Na área da bacia hidrográfica estão localizados 33 açudes, quatro destes com capacidade de armazenamento $> 5.10^6 \text{ m}^3$ de água. O uso regional destas águas predominantemente destina-se ao abastecimento doméstico e as atividades industriais (CONDEPE/FIDEM, 2005)

Na sub-bacia do Rio Capibaribe-Mirim o cultivo da cana-de-açúcar é a atividade predominante. Nesta sub-bacia localizam usinas desativadas (Aliança - em 1996; Nossa Senhora de Lourdes - em 2010; Barra; Cruangi - em 2013), e usinas em atividade: Laranjeiras, Central Olho d'Água e Nossa Sra. das Maravilhas. Também se localiza a Fábrica de embalagens de papelão-Klabin (PONSA) (Figura 14).

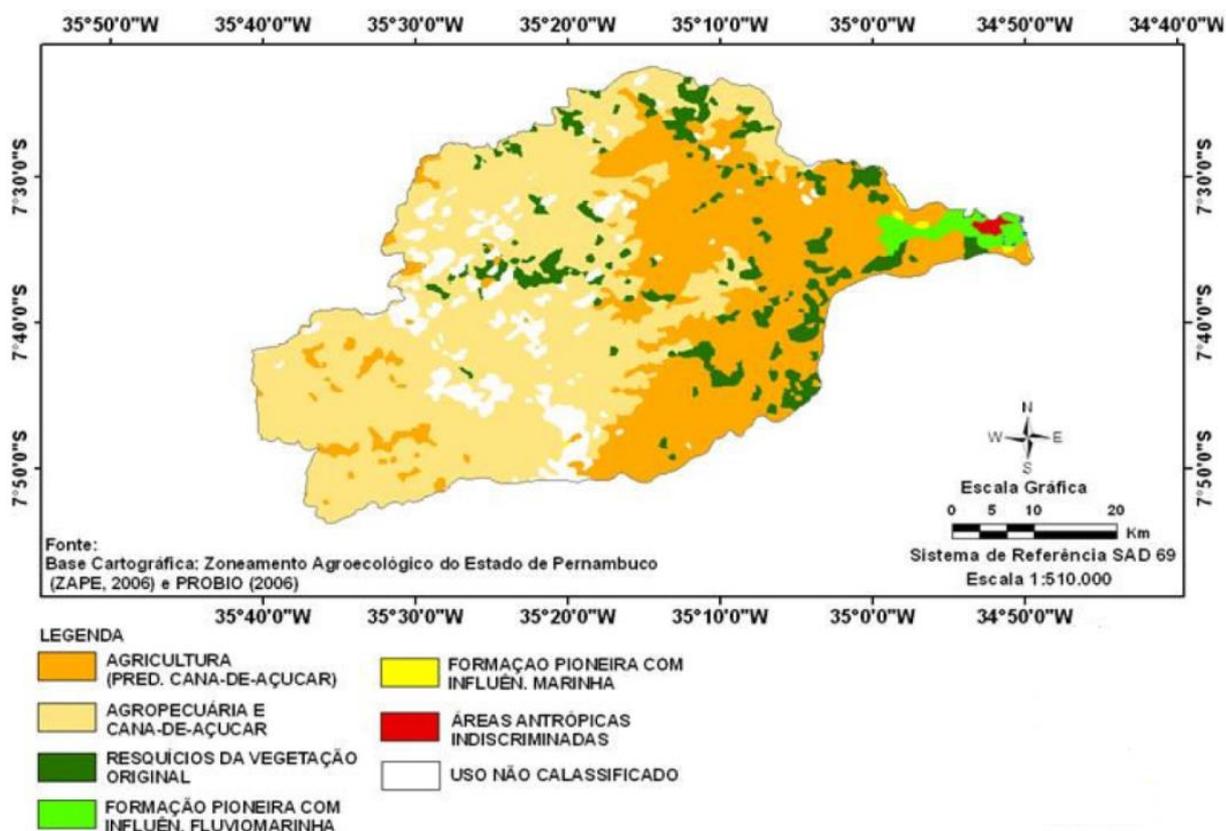
A sub-bacia do Rio Tracunhaém, tributário da margem direita do rio Goiana, ocupa 43% da área total da bacia. Nela, cultivos de cana-de-açúcar também constituem a atividade econômica mais importante (figura 15). Em suas margens estão situadas a Usina Matary (desativada em 1999), a Companhia Agro Industrial de Goiana (Usina Santa Tereza), e a Destilaria Pal Ltda.

Figura 14: Diagrama Unifilar da Localização das atividades industriais, canavieiras e pecuárias localizadas ao longo da Bacia do Rio Goiana



Fonte: CPRH, 2013

Figura 15: Uso do solo na Bacia hidrográfica do Rio Goiana



Fonte: Silva, 2012

A cultura do cultivo da cana-de-açúcar sempre esteve muito presente na Bacia hidrográfica do rio Goiana. Entre o século XVII e meados do século XX existiram mais de 150 engenhos de açúcar nessa bacia e entre o final do século XIX e a segunda década do século XX funcionaram mais de 20 usinas de açúcar (ANDRADE, 1989). Porém, a prática do cultivo de cana-de-açúcar provoca grandes impactos ambientais, como o desmatamento da vegetação nativa, devastação das matas ciliares, assoreamento e contaminação de corpos d'água, erosão e contaminação dos solos, devido a influxos de óleo diesel nas etapas de plantio e no transporte de safras, aplicação de corretivos minerais e defensivos agrícolas, e queimadas pré-colheita com consequentes alterações na qualidade do ar atmosférico.

Dentre todos esses impactos ambientais gerados o mais emblemático, é a prática da queima da palha como método facilitador da colheita, que nunca deixou

de ser empregada, apesar das restrições ao uso de fogo nas matas e outras formas de vegetação (Código Florestal Brasileiro-1934), assim como em áreas urbanas, liberando para o ambiente diversas substâncias tóxicas, dentre elas os hidrocarbonetos (ROQUIN, 2010).

5.5 O ESTUÁRIO DO RIO GOIANA

O estuário do Rio Goiana é geomorfologicamente do tipo Planície Costeira. De forma geral, este tipo de estuário foi originado durante transgressões marinhas holocênicas que ocuparam vales de rios, já herdados desde o Terciário, onde os processos de inundação foram mais acentuados que os de sedimentação. São geralmente estuários rasos, raramente ultrapassando 30 m de profundidade (SILVA J. et al., 2011).

Este estuário encontra-se sob regime de mesomaré (0,0 a 2,7 m), com ciclos de maré semi-diurnas e possui vazão média de água de cerca de $11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0,5 a $25,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (BARLETTA; COSTA, 2009). É do tipo 1ª (bem misturado) e sua profundidade varia entre 0,10 e 10,79 m (ALVES, 2016).

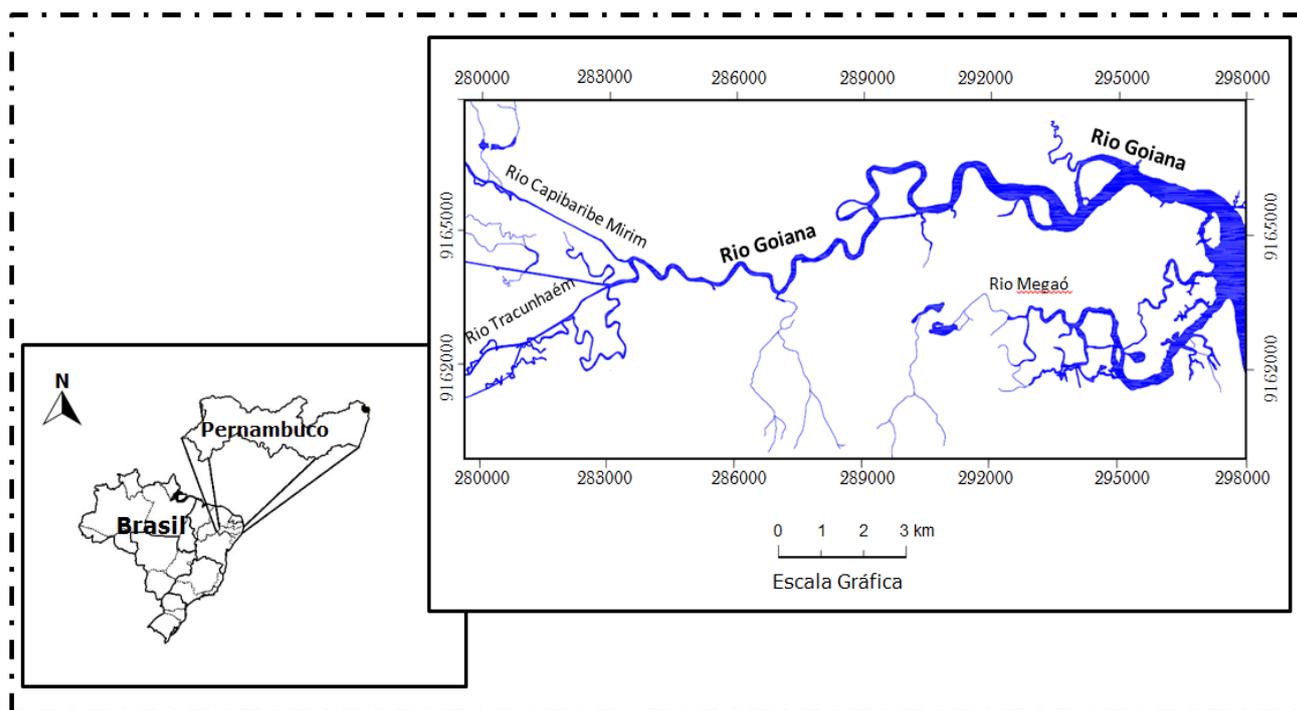
O Rio Goiana origina-se após a confluência entre os rios Capibaribe Mirim e Tracunhaém, 3 Km à jusante da cidade de Goiana (Figura 16). O sistema estuarino alcança esta cidade aos 18 km da foz, estendendo-se ainda por alguns quilômetros para montante. É uma região de águas transfronteiriças, pois, esse trecho forma a divisa costeira entre Pernambuco e Paraíba.

A zona estuarina do Rio Goiana (sensu strictu) é compartimentada em: superior (salinidade até 5), médio (5 a 20) e inferior (salinidade de 20 a 35), onde o canal é mais largo (BARLETTA; COSTA, 2009). A montante (estuário superior) observam-se domínios de áreas urbanas da cidade de Goiana. No compartimento médio, fora do canal principal, ocorre uma pequena comunidade (Caaporã) e duas vilas de pescadores (Barreirinha e Congaçari) e, nas proximidades da foz, duas pequenas comunidades: Acaú e Carne de Vaca (Figura 17).

A área estuarina abriga uma fauna rica em peixes, crustáceos e moluscos, cuja coleta assegura o sustento de grande parte da população local. A cobertura vegetal é predominantemente de manguezal (principalmente as espécies *Rhizophora*

mangle, *Laguncularia racemosa* e *Avicenia ssp*), na faixa de influência das marés, que vem sendo ameaçada pela lavoura de cana-de-açúcar e ocupação urbana.

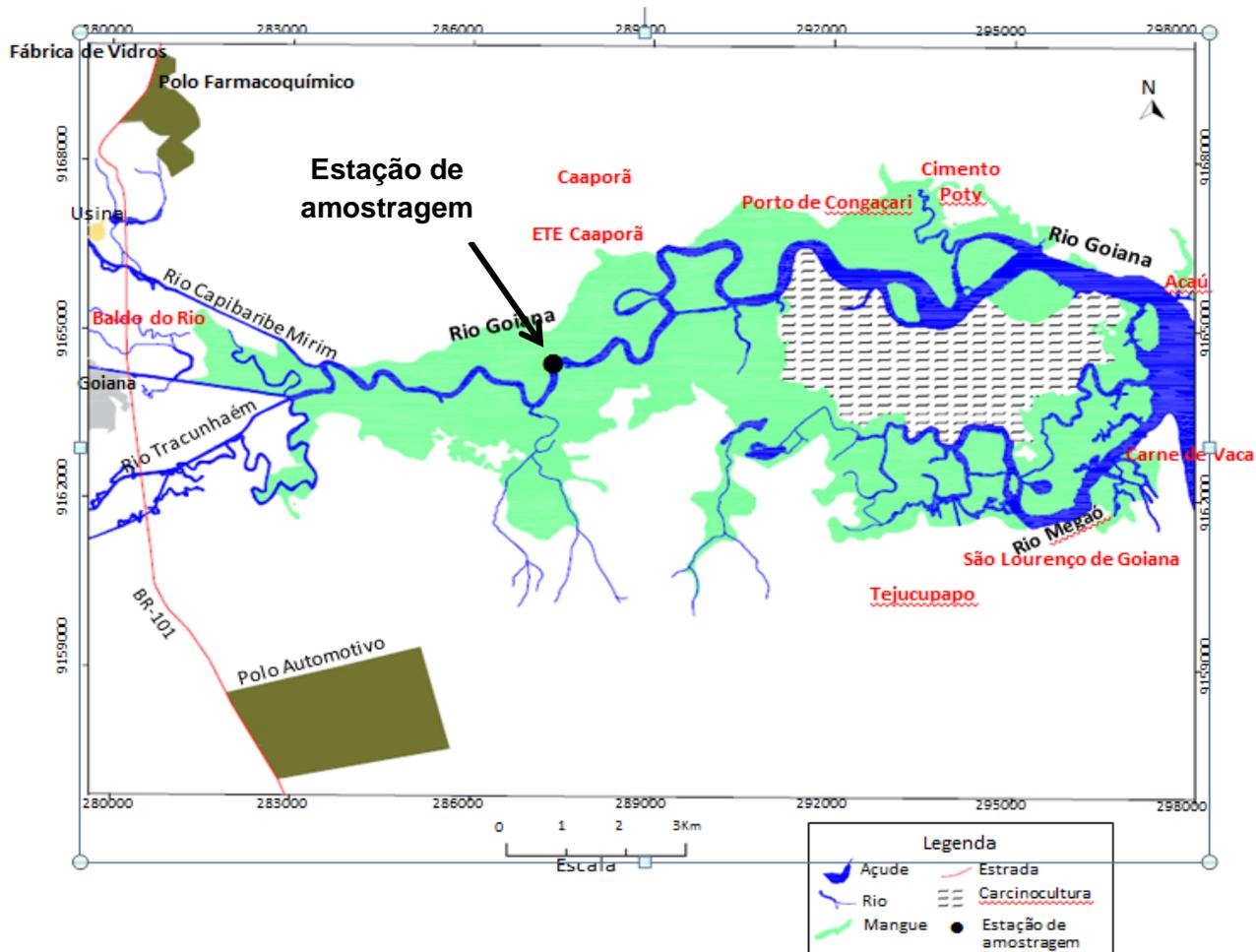
Figura 16: Localização do Estuário do Rio Goiana-PE



Fonte: Base de dados carta da SUDENE: Folha Acaú-Itamaracá, 1972

Desde setembro de 2007, uma área de 6.678 ha, abrangendo os estuários do Rio Goiana (PE), Pitibú e Caaporã (PB), foi declarada como Reserva Extrativista (RESEX) Acaú-Goiana. Esta reserva se fez necessária pela intensidade da exploração de *Anomalocardia brasiliensis* (Mollusca Bivalvia) nesta área. Estudos revelaram a grande dependência das populações ribeirinhas do estuário em relação aos seus recursos bióticos. Seria esta a razão de ocorrências de ocupação irregular desta área de preservação, captura ilegal de caranguejos, aparecimento de aterros e lixões irregulares, lançamento de efluentes sem o devido tratamento, e queima de resíduos industriais a céu aberto (a montante) praticada por indústrias e usinas existentes no entorno da RESEX.

Figura 17: Localização do Estuário do Rio Goiana, com estação de amostragem e suas ocupações industriais e populacionais no entorno



Fonte: Base de dados carta da SUDENE: Folha Acaú-Itamaracá, 1972 (com adaptações)

6. AMOSTRAGEM E METODOS

6.1 COLETA DAS AMOSTRAS

A abordagem e estudo do *status* evolutivo geoquímico/sedimentar do estuário do rio Goiana foi realizado, em setembro/2013, através da amostragem em 3 perfis de fundo vicinais, atingindo entre 1,09 e 1,20 m abaixo do assoalho fluvial, em um ponto de coleta determinado (7°33'20"S - 34°55'37"O). Na encosta do Rio, na área de mangue, verificou-se altitudes variando entre 9 e 13 m (até o ponto de coleta) (Anexo I). Esta amostragem foi obtida utilizando-se tubos com 7,5 cm de diâmetro, dois deles de PVC e um em duralumínio, com penetração nos sedimentos mediante simples pressão manual. Esse procedimento proporcionou a coleta de 03 colunas sedimentares de 109, 115 e 118 cm sem deformações.

No laboratório, os perfis foram seccionados por intervalos de 3 cm, com base na expectativa de uma taxa de sedimentação linear de aproximadamente 3,5 mm/ano, frequentemente verificada em sistemas estuarinos regionais, para quase todo o século XX (FÁVARO et al., 2007). Os perfis coletados em tubos de PVC (Figura 18) foram destinados para as análises dos óxidos fundamentais e elementos traços, análises DRX, quantificação de MO, determinação C-N-H e análises granulométricas. As seções de cada 3 cm, foram secas em estufa a 40° C durante 48 horas e guardadas em recipientes plásticos. A amostragem do perfil coletado no tubo de duralumínio (Figura 19) destinou-se ao método de datação por ^{210}Pb e as análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), sendo as seções de cada 3 cm secas em liofilizador por 96h e guardadas em recipientes de vidro.

Figura 18: Testemunho de sedimento destinado às análises granulométricas, análises de óxidos e elementos traço, e análises de DRX



Figura 19: Testemunho de sedimento destinado à quantificação de MO, análises C-N-H, Análises geocronológicas de ^{210}Pb e as análises de HPAs



6.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

As análises granulométricas foram realizadas segundo o método estabelecido por Suguio (1973). A fração > 0,063 mm de diâmetro (areias) foi separada com auxílio de um agitador de peneiras (tipo ROTUP) e, para a distribuição granulométrica dos sedimentos finos (fração < 0,063 mm), foram realizadas separações gravimétricas em meio aquoso, conforme a Lei de Stokes. Na classificação textural dos sedimentos utilizou-se o programa Sysgran (análise sedimentológica), baseando-se na classificação de Sheppard (1954).

6.3 ANÁLISES GEOCRONOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS

A espectrometria gama foi a técnica utilizada para a datação dos sedimentos do Rio Goiana, nas camadas mais recentes do testemunho, a partir da concentração do radionuclídeo ^{210}Pb . Esta técnica não destrutiva é baseada na interação da radiação emitida pela amostra com um detector que possibilita a discriminação dos radionuclídeos emissores gama presente na amostra. O ^{210}Pb foi determinado diretamente por meio de sua linha de 46,5KeV.

Esta análise foi realizada no Centro regional de Energia Nuclear (CRCN-PE), em amostras conservadas *in natura*, sob temperatura em torno de 4°C até o momento dos procedimentos analíticos. As amostras secas e maceradas foram colocadas em placas de petri, seladas e armazenadas por 20 dias para possibilitar o equilíbrio radioativo entre o ^{236}Ra e seus produtos de decaimento. As amostras foram contadas em um detectos de germânio com 30% de eficiência relativa, modelo CANBERRA GC3018 por 200.000 segundos. A determinação da radiação do *background* utilizou-se o mesmo método sobre o padrão água. Os espectros gama obtido foram analisados com o programa Software GENIE.

A concentração de ^{210}Pb foi calculada por meio da equação:

$$C = (N - N_0) / (T \cdot \eta \cdot \bar{y} \cdot m)$$

Onde:

C = Concentração em Bq Kg⁻¹

η = eficiência de contagem (cps dps⁻¹);

N = Contagem da amostra

\bar{y} = intensidade do fototipo

N₀ = Contagem do Background

m = massa da amostra

T = tempo de medida(s)

Com o aumento da profundidade a concentração do ²¹⁰Pb_{exc} tende a zero. Assim, quando se atinge um valor constante da concentração de Pb_{Total}, este valor é subtraído da concentração de ²¹⁰Pb_{Total} das camadas acima deste ponto, o que corrige a concentração do ²¹⁰Pb_{exc}, que é usado para o cálculo da taxa de sedimentação

$$^{210}\text{Pb}_{\text{Total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$$

Datações de ¹⁴C foram realizadas em amostras da parte inferior do perfil, em razão da expectativa de idade prevista, uma vez que estaria no limite inferior de precisão do método empregado, além disso, fez-se necessário a utilização da técnica de Espectrometria de Massa com Aceleradores (*Accelerator Mass Spectrometry* - AMS), devido ao baixo teor de Carbono orgânico total (COT) nas amostras analisadas. Estas amostras foram conservados *in natura*, sob temperatura em torno de 4°C, até o momento dos procedimentos analíticos. As determinações foram realizadas no departamento de Radiocarbono da Universidade Federal Fluminense.

6.4 ANÁLISES DOS ÓXIDOS, ÓXIDOS FUNDAMENTAIS E ELEMENTOS TRAÇO

As análises químicas dos óxidos fundamentais e elementos traço foram realizadas no laboratório Actlab's (Ontario, Canadá). Os intervalos do perfil analisado foram os mesmos submetidos às análises elementares de C-N-H, cobrindo a extensão útil do perfil (litologias pelítico-orgânicas). Essas análises incluíram os óxidos fundamentais (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO), a Perda ao Fogo (LOI), além de 35 elementos traço. Nesses elementos traço incluíram-se as principais espécies químicas tóxicas: Hg, Cd, Pb, Cr, As, Cu, Co, Ni, Zn

As análises incluíram um elenco de metodologias: As análises para os elementos maiores foram realizadas pelo Inductively Coupled Plasma (ICP), onde inicialmente 0,5 g da amostra foi misturada com um fluxo de metaborato e tetraborato de lítio. Depois de fundida, essa mistura foi adicionada a uma solução de HNO_3 5%, contendo um padrão interno. Os elementos maiores foram determinados por Análise instrumental por Ativação de Nêutrons I (INAA), onde uma alíquota de 1,0 g da amostra foi encapsulada em frascos de poliuretano e irradiadas com um fluxo de neutrôns térmicos, juntamente com o padrão interno.

A composição mineralógica dos sedimentos realizou-se por estequiometria, conforme indicações mineralógicas confirmadas através da Difractometria de Raios-X (DRX). A difratometria foi feita sobre sedimento total seco (ST), pelo método de pó desorientado (distribuição randômica), com radiação $\text{KCu}\alpha$, varredura de $10^\circ/\text{min}$ de 2 a 45° . O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens do Departamento de Física da UFPE.

Os resultados obtidos nas análises químicas dos Sedimentos Totais (ST) foram tratados estatisticamente para interpretação das relações geoquímicas entre espécies químicas e entre estas e as frações constituintes dos sedimentos dos perfis. Este estudo foi apoiado por análises regressivas, através da interpretação de matrizes de correlação, visando o entendimento de especiações dos principais elementos químicos com potencialidade tóxica para o meio ambiente e para o Homem.

6.5 ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)

A composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio foi determinada após um tratamento ácido preventivo das amostras de sedimentos (HCl 10%, 24 h) para eliminação de presença eventual de carbonatos, conforme recomendado em Hedges e Stern (1984), através da combustão automática da amostra em um analisador elementar Carlo Erba (CHN-1110) acoplado ao espectrômetro de Massa de Razão Isotópica (EA-IRMS) do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) do departamento de Oceanografia da UFPE. Os valores das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e

nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) (em partes por mil) são referidos, aos padrões Pee Dee Belemnite (PDB) e ao Ar (ar atmosférico), respectivamente, de acordo com a equação:

$$\delta R = [(X_{\text{amostra}} - X_{\text{padrão}})] \times 1000$$

onde:

$$R = {}^{13}\text{C} \text{ ou } {}^{15}\text{N} \qquad X = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ ou } {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$$

6.6 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (MO)

Neste estudo, para a determinação do teor da matéria orgânica (% MO), utilizou-se dois procedimentos:

- Método de calcinação a 450° (6 horas), utilizando-se 4g de sedimento seco em estufa (60°C por um período de 4 horas), onde o teor de MO foi determinado através da diferença entre o peso seco de sedimento e o peso após a calcinação, conforme a equação:

$$\% \text{ MO} = (\text{Peso seco} - \text{Peso após a calcinação}) \times 100 / \text{Peso seco}$$

-Método Estequiométrico, utilizando-se a perda por ignição total (LOI) onde a amostra de 4g de sedimento foi submetida a 1200°C (4 horas) e a % MO calculada pela expressão:

$$\%(\text{MO}) = \text{LOI Total} - (\text{LOI argilomineral} + \text{LOI calcita} + \text{LOI apatita})$$

A partir dos resultados das análises químicas, com apoio das identificações DRX e formulações estequiométricas teóricas, justificou-se a escolha preferencial do método estequiométrico na determinação da MO, por melhor se ajustar na composição calculada dos sedimentos totais.

6.7 FLUXOGRAMA ESTEQUIOMÉTRICO

O fluxograma estequiométrico foi ajustado considerando-se uma proporção de 80% Oligoclásio: 20% Microclina, por ajustes sucessivos de atribuições percentuais teóricas destas duas frações minerais, até regular somatório das frações minerais em torno de $100\% \pm 1,5\%$. Neste caso, o percentual ajustado do somatório destes feldspatos seguiu uma relação ponderada: $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4,71 = \% \sum \text{Feldspatos}$; $\Delta \text{Al}_2\text{O}_3 \times$

$2,54 = \% \text{Caulinita}$; $\Delta \text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,18 = \% \text{SiO}_2_{\text{caulinita}}$; $\Delta \text{SiO}_2 = \% \text{Quartzo}$; $\text{P}_2\text{O}_5 \times 2,35 = \% \text{Apatita}$; $\text{P}_2\text{O}_5 \times 1,29 = \text{CaO}_{\text{apatita}}$; $\Delta \text{CaO} \times 1,786 = \% \text{Calcita}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{Hematita}$; $\text{TiO}_2 = \% \text{Rutilo}$; $\text{PF}_{\text{total}} = \% \text{MO} = (\text{LOI}) - (\sum \text{PF}_{\text{caulinita} + \text{calcita} + \text{apatita}})$

A composição mineralógica dos sedimentos foi embasada por análises DRX sobre amostragem do sedimento pulverizado e homogeneizado < 100 mesh, identificando-se as presenças de quartzo, caulinita, muscovita, microclina e oligoclásio. Outras frações minerais: rutilo, hematita e apatita, dificilmente identificáveis em DRX quando em frações acessórias reduzidas, foram hipoteticamente consideradas presentes por alocação estequiométrica dos óxidos fundamentais TiO_2 , Fe_2O_3 e P_2O_5 .

6.8 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Para o cálculo do fator de enriquecimento dos metais adotou-se o elemento escândio (Sc) como normalizador, em preferencia ao Alumínio (Al), uma vez que neste estudo, a fração argilomineral não é a mais significativa nos sedimentos totais (ST), apresentando-se distribuída conjuntamente entre o quartzo e o feldspato. Outro motivo da escolha deve-se ao fato deste elemento ter apresentado correlação forte e positiva com vários metais e também com a MO.

Como valor de *background* adotou-se o teor do elemento na amostra presente na secção que apresenta maior porcentagem de sedimentos finos (profundidade 69 cm, ano de 1788). Este seguimento corresponde não só ao período pré-industrial (1950), como também precede ao período de intenso desenvolvimento da atividade agrícola (1909 – 1930), resultante da ampliação dos plantios da cana-de-açúcar para atender a demanda das usinas de açúcar. Dessa forma, estes sedimentos estariam livres da contaminação industrial, inclusive da influência de metais traço associados a fertilizantes e biocidas utilizados nas áreas de cultivo, minimizando-se assim o efeito antrópico.

A utilização da secção com maior porcentagem de finos justifica-se pelo fato de que apenas os sedimentos com uma fração pelítico-orgânica superior à fração arenosa (baixa razão Si/Al), ou seja, com maior quantidade de argilominerais, conseguem registrar a maior presença de contaminantes (LIMA, 2008).

O Fator de Enriquecimento (FE) foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$FE = (Me / EN) \text{ amostra} / (Me / EN) BL$$

Onde:

Me = Concentração do metal

EN = concentração de Elemento Normativo

BL = *background* local

Como não há um consenso entre os autores quanto aos valores que indicam impacto antrópico dos metais em um ambiente, este estudo adotou que valor > 1 indicam contribuições antrópicas dos metais para o ambiente, e valor < 1 indica que a concentração do elemento está provavelmente relacionada a origem natural ou intemperismo. Quanto maior o valor de FE considera-se maior a contribuição antrópica (SOARES et al., 1999; FÁVARO et al., 2007; LUIZ-SILVA et al., 2012).

Para verificar a disponibilidade dos contaminantes metálicos para o meio aquático realizou-se o cálculo da concentração relativa dos metais (equalização), considerando-se a maior parte das frações minerais complexantes do sedimento (argilominerais + hematita + MO), o que permite identificar o real aumento nas concentrações dos metais ao longo do perfil e se eles estão complexados no sedimento ou livres para a biota. A expressão utilizada foi:

$$C_{rel} = Me / \sum \% (\text{argilominerais} + \text{óxido Fe} + \text{MO})$$

Onde:

C_{rel} = Concentração relativa do metal traço;

Me = concentração do metal traço (ppm ou ppb);

Argilominerais = % da caulinita nos sedimentos;

Óxido de Ferro (Fe_2O_3) = % de hematita nos sedimentos;

MO = %Matéria Orgânica

Da mesma forma que para o Fator de Enriquecimento, valores de $C_{rel} > 1$ indicam que o metal não está totalmente complexo no sedimento, estando dessa forma, disponível para a biota à época de sedimentação.

6.9 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Para a análise dos HPAs, uma alíquota de 10 g de sedimento, previamente liofilizada, foi extraída em sistema Soxhlet com uma mistura de 80 ml de *n*-hexano/diclorometano (1:1 v/v) segundo método descrito em UNEP (1992). Antes da extração adicionou-se os padrões *surrogate* 1,4 diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, perileno-d12 e criseno-d12 em todas as amostras, brancos e materiais de referência certificados.

O extrato foi submetido à cromatografia por adsorção em coluna contendo sílica e alumina 5% desativadas. O extrato foi separado usando os solventes *n*-hexano/ diclorometano (3:1 v/v) depois avolumado para 1ml.

Em um cromatógrafo a gás equipado com detector de espectroscopia de massas (GC-MS), foi injetado 1 μ L do extrato final, utilizando o gás de arraste Hélio (He) e uma coluna cromatográfica com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme.

A quantificação dos 16 HPAs prioritários foi realizada por razões entre os padrões *surrogates* e os compostos de interesse, baseada nas curvas analíticas com pelo menos cinco concentrações diferentes de cada analito.

O controle de qualidade foi baseado na análise dos brancos processuais e do material de referência duplicado (IAEA-417, da Agência de Energia Atômica Internacional). A recuperação dos padrões *surrogate* e do material de referência variaram entre 40% e 120%. O limite de quantificação (LQ) foi considerado como sendo o primeiro ponto da curva analítica, ou seja, 0,06 ng g⁻¹.

Como parâmetros de avaliação dos HPAs foram calculados:

Σ HPAs: Corresponde a soma das concentrações dos 16 compostos quantificados, não incluindo o perileno, uma vez que este composto pode estar associado a fontes naturais.

Σ HPAs (2-3 anéis): Consiste na soma das concentrações dos HPAs de menor peso molecular não-substituídos, contendo 2-3 anéis aromáticos. Estes compostos mais leves são encontrados em petróleo e derivados em maiores concentrações que os HPAs mais pesados (mais de 3 anéis), sendo associados, dessa forma, a introdução de combustíveis fósseis (WANG et al 1999). Podem, também, estarem associados a processos de combustão (YUNKER; MACDONALDS, 2003).

Σ HPAs (4-6 anéis): Corresponde a soma das concentrações dos HPAs de maior peso molecular. Estes compostos são associados prioritariamente com a queima de combustíveis fósseis e processos diversos de combustão (queima de carvão e da biomassa), quando há evidências da ocorrência desses eventos.

Com o objetivo de identificar as possíveis fontes dos HPAs para o ambiente foram calculadas as razões entre os compostos de mesma massa molecular (isômeros)

Razão Ant/ Σ 178: Consiste na razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de peso molecular 178 (fenantreno e antraceno). O fenantreno é mais estável termodinamicamente que o antraceno, e ocorre em maior concentração no petróleo, enquanto que o antraceno é normalmente associado a fontes pirolíticas, em decorrência de refino de petróleo ou incêndios em florestas. Dessa forma, valores baixos dessa razão indicam fontes petrogênicas, enquanto valores mais altos da razão indicam fontes derivadas de processos de combustão (YUNKER et al., 2002)

Razão Flu/ Σ 202: Consiste na razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno). O pireno é mais estável termodinamicamente que o fluoranteno, e a predominância de fluoranteno sobre pireno em sedimentos é atribuída a fontes pirogênicas com altas temperaturas de combustão. Dessa forma, maiores valores dessa razão sugerem fontes derivadas de processos de combustão (YUNKER et al., 2002).

Razão BaA/ Σ 228: Corresponde a razão da concentração do benzo(a) antraceno com a soma das concentrações dos isômeros de peso molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno). Esta razão tem sido usada como auxiliar no

diagnóstico da origem dos HPAs sedimentares. Como o benzo(a)antraceno é termodinamicamente mais instável que o criseno, os menores valores dessa razão são relacionados à lenta maturação da matéria orgânica durante o soterramento da matriz mineral, indicando origem petrogênica (YUNKER et al., 2002; Readman et al., 2002).

A Tabela 02 apresenta as razões dos isômeros utilizadas para a identificação das diversas fontes de HPAs, bem como o índice de valores e indicações das principais fontes.

Tabela 2: Principais razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs

Razões Diagnósticas	Fonte	Referências
BMM/AMM	>1 Petrogênica <1 Pirolítica	Soclo et al., 2000; Wang et al. (2006); Zhang et al., 2008
An/(Fen+An)	<0,1 Petrogênica >0,1 Pirolítica	Yunker et al. (2002); Pies et al., 2008
Flu/(Flu+Pir)	<0,40 Petrogênica 0,4 - 0,5 Combustão de combustível fóssil >0,50 combustão de plantas, madeira e carvão	Yunker et al. (2002); Li et al., (2006), De La Torre-Roche et al., 2009
BaA/(BaA+Cri)	< 0,20 Petrogênica 0,20 – 0,35 Mistura de fontes > 0,35 Combustão biomassa, combustíveis fósseis	Yunker et al. (2002); Li et al. (2006); Guo et al., 2006

Nota: BMM/AMM: ΣHPAs com 2, 3 anéis aromáticos/ΣHPAs com 4, 5 e 6 anéis benzênicos. **An**: Antraceno; **Fen**: Fenantreno; **Flu**: Fluoranteno; **Pir**: Pireno; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **Ind**: Indeno(1,2,3-cd)Pireno; **BPe**: Benzo(ghi)Perileno.

6.10 EVOLUÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE

Para se verificar o impacto ambiental causado pela concentração dos metais e metalóides e avaliar a qualidade dos sedimentos do Rio Goiana com relação aos contaminantes químicos, foram considerados os critérios de dois países: O critério estabelecido pela Canadian Council of Ministers of the Environment- CCME e o critério da United States Environment Protection Agency – USEPA uma vez que no Brasil não há legislação federal específica que determine os limites máximos admitidos para a concentração de metais em sedimentos.

O CCME define dois limites para sedimentos de águas salobras e salinas: o **TEL** (“Threshold Effect Level”), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biótica; e o **PEL** (“Probable Effect Level”), que indica o nível

acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biótica. A faixa entre o **TEL** e o **PEL** (tabela 3) representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica.

A USEPA também define dois limites para caracterizar a qualidade dos sedimentos marinhos e estuarinos: o **ERL** (“effects range – low”), que indica o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos; e o **ERM** (“effects range – medium”), indicando que os sedimentos provavelmente são tóxicos, quando algum elemento metálico ultrapassa esse valor. A faixa entre o **ERL** e o **ERM** indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos.

O desenvolvimento e implementação dos valores guias para a qualidade dos sedimentos ocorre devido ao reconhecimento da contaminação dos sedimentos como uma possível causa de efeitos ambientais adversos (MOZETO, 2001). Seu emprego é uma ferramenta de referência para avaliar o grau em que os metais e hidrocarbonetos associados aos sedimentos podem afetar adversamente o ambiente (MOZETO, 2001; CAEIRO et al., 2005). No Brasil, resolução CONAMA 344/04 adotou os limites ERL e ERM para definir os níveis de classificação dos sedimentos de águas salinas e salobras a serem dragados.

Tabela 3: Limites Padrões de TEL – PEL (CCME) e ERL–ERM (USEPA) para alguns Metais traço e o semi-metal As (em $\mu\text{g g}^{-1}$), e para alguns HPAs (ng g^{-1}) em sedimentos de águas salobras e salinas.

Metal/ HPAs	TEL	PEL	ERL	ERM
As	5,9	17	8,2	70
Co	10	-	-	-
Cu	36	200	34	270
Cd	0,6	3,5	1,2	9,6
Cr	37	90	81	370
Hg	0,17	0,49	0,15	0,71
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6
Pb	30,2	112	46,7	218
Zn	120	310	150	410
Ag	-	-	1	3,7
Ace	5,87	128		
Acen	6,71	88,9		
Fluo	21,2	144		
Fen	86,7	544		
Ant	46,9	245		
Flu	113	1494		
Pir	153	1398		
B[a]A	74,8	693		
Cri	108	846		
B[a]P	88,8	763		
DB[a,h]Ant	6,22	135		

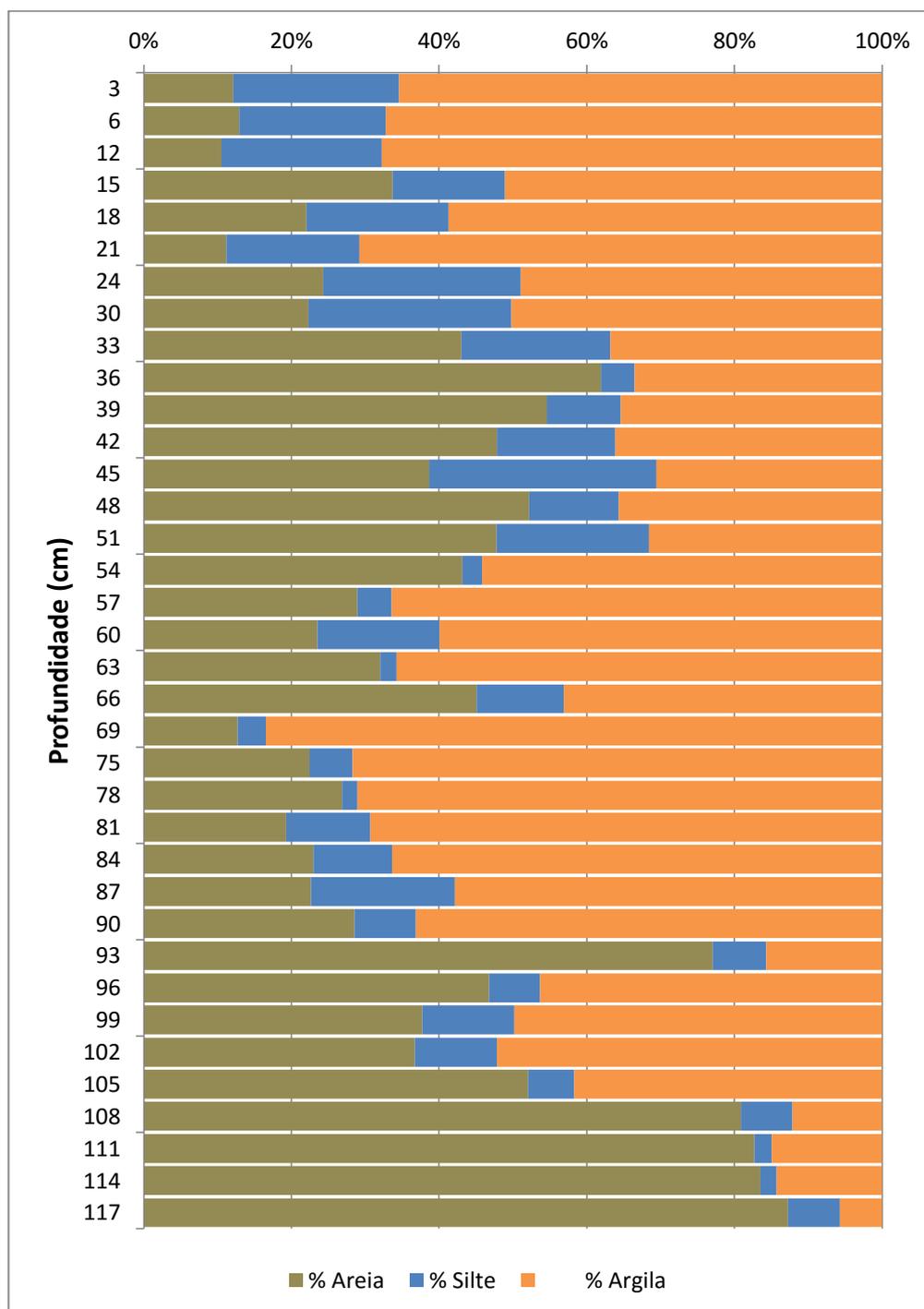
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 GRANULOMETRIA

Ao longo do perfil de fundo, conforme a classificação de Folk e Ward (1957), a granulação dos sedimentos variou de areia/areia argilosa na parte basal, a argila arenosa/argila siltica, em seu topo. Esta tendência generalizada *fining upward* como se confirmará adiante, é influenciada por atividades antrópicas ocorridas na área, notadamente a partir do século XX. Nesta época ocorreu a eliminação da vegetação de mangue para produção da cana de açúcar e aceleração dos processos de remoção do solo para a construção de rodovias e/ou núcleos habitacionais e industriais.

Observado sob diferentes formas de representação gráfica (Tabela 4; Figura 20 e 21), conforme características granulométricas, e a partir do resultado da datação das camadas de sedimentos com o ^{210}Pb e ^{14}C , o comportamento sedimentológico do perfil estudado permite uma compartimentação de pelo menos três (3) “períodos hidrodinâmicos” antropocênicos (considerado aqui como o período no qual se verifica a influência antrópica na bacia do Rio Goiana), cobrindo com razoável segurança interpretativa até cerca de 300 anos AP (tempo presente = P, considerado em 2013). A segurança interpretativa, naturalmente, diminui com o tempo, devido a escassez progressiva de informações históricas no passado.

Figura 20: Porcentagem de Areia, Silte e Argila no perfil sedimentar do Rio Goiana



Do topo para a base, o compartimento superior (0 – 30 cm = 1919 - 2013) corresponde a praticamente todo o século XX e o início do atual século XXI. Ele é marcado por uma sedimentação muito fina, dominada por siltes e argila (Tabela 4) independente de variações hidrodinâmicas sazonais, e de incidentes marcantes como a grande inundação de 2011 que ocorreu na região. Com efeito, esta grande

inundação, bem como a dragagem do rio ocorrida em 2012, é marcada por uma alta taxa média de sedimentação (9,6 mm/ano para o segmento 0-3 cm), e possui como registro granulométrico argila síltica (granulação < 80 μ m).

Particularmente, argilas sílticas marcam a parte mais superior deste compartimento (0-12 cm), com origem nos anos 70, quando a maior parte dos 33 pequenos açudes e barragens já haviam sido construídos no alto/médio curso da bacia hidrográfica. Estes barramentos se intensificaram desde as primeiras décadas do século XX, tornando-se responsáveis por uma triagem granulométrica, retendo particulados de maior diâmetro desde montante para jusante, ao longo do canal principal do Rio Goiana. Em consequência, neste compartimento, a taxa linear média de sedimentação (3,1 mm/ano) é caracterizada por pequenos desvios desta média e pelo mascaramento de maiores ou menores períodos pluviométricos.

O segundo segmento (30 a 51 cm = aproximadamente 1850 a 1909) é demarcado por reconhecidos incidentes históricos que afetaram a bacia hidrográfica: a grande inundação de 1899 e a histórica grande seca nordestina de 1877-1879. Granulometricamente, os sedimentos são caracterizados por areia argilosa, exceto quando da ocorrência destes incidentes climatológicos. Sem a densidade de barramentos que seria estabelecido no século seguinte, a inundação de 1899 deixa como marca uma sedimentação com maior teor de areia (61,9%) no segmento 33 - 36 cm (Tabela 4). Em contraste, a notória deficiência pluviométrica, imputável à grande seca de 1877-1879, é caracterizada pela presença isolada do aumento de silte (30,8%), sendo classificado como areia siltico-argilosa (segmento 42 cm – 45 cm). O registro sedimentar destes dois referenciais climatológicos são, todavia, hipotético regime sedimentar deste período histórico da bacia hidrográfica.

A parte mais inferior deste segundo segmento sucede o incidente da primeira – e precursora - grande seca do século XIX (1844 - 1845). Isto o reporta ao período de aproximadamente 1850 a 1909, sob uma taxa média linear entre 3,5 a 3,6 mm/ano. A ordem de grandeza desta taxa linear e a natureza granulométrica menos fina parecem coerentes com o regime hidrodinâmico da bacia hidrográfica, antes da multiplicação dos barramentos que ocorreria no século XX, e podem ser considerados parâmetros próximos das condições naturais desta bacia, quando a influência antrópica ainda seria moderada.

Figura 21: Variação dos sedimentos finos de acordo com a profundidade o perfil sedimentar do Rio Goiana

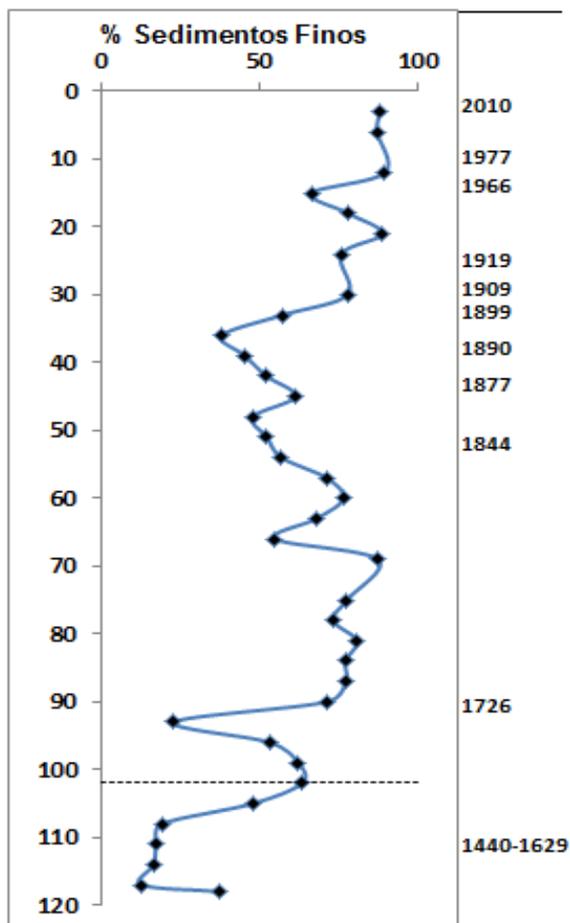


Tabela 4: Classificação granulométrica, porcentagem de areia, silte, argila, ano de deposição dos sedimentos calculado/estimado, a partir do ^{210}Pb e ^{14}C , taxa de sedimentação das camadas sedimentares do testemunho do Rio Goiana

Prof (cm)	Classificação	% Areia	% Silte	% Argila	Taxa sed (mm/ano)	Datação ^{210}Pb e ^{14}C	Eventos
0-3	Argila siltica	12,2	22,4	65,4	9,6	2010	Grande Enchente
3-6	Argila siltica	12,9	19,9	67,2	2,0		
9-12	Argila siltica	10,5	21,8	67,8	3,1	1975/1977	Grande Enchente
12-15	Argila arenosa	33,7	15,3	51,1	3,1	1966	
15-18	Argila arenosa	22,0	19,3	58,7	3,1		
18-21	Argila siltica	11,2	18,0	70,8	3,1		
21-24	Argila siltica	24,3	26,8	48,9	3,1		
27-30	Argila siltica	22,3	27,5	50,2	3,1	1919	grande seca)
30-33	Areia Argilosa	43,0	20,2	36,8		1909	
33-36	Areia Argilosa	61,9	4,6	33,5	3,5	1899	(grande inundação)
36-39	Areia Argilosa	54,5	10,0	35,4		1890	
39-42	Areia Argilosa	47,8	16,0	36,1			
42-45	Areia Siltico-Argilosa	38,7	30,8	30,6		1877-1879	Seca
45-48	Areia Argilosa	52,2	12,1	35,6		1860	Início construção dos açudes
48-51	Areia argilosa	47,8	20,7	31,6		1850	
51-54	Argila arenosa	43,2	2,7	54,2	2,8	1844-5	Grande seca
54-57	Argila arenosa	28,9	4,7	66,4			
57-60	Argila arenosa	23,5	16,5	60,0			
60-63	Argila arenosa	32,0	2,3	65,7		1815-1830*	
63-66	Argila arenosa	45,1	11,8	43,1			
66-69	Argila	12,7	3,9	83,4	2,8	1788/1790	Grande seca
72-75	Argila arenosa	22,4	5,9	71,7		1780	
75-78	Argila arenosa	26,9	2,1	71,1		1770	
78-81	Argila arenosa	19,3	11,4	69,3			
81-84	Argila arenosa	23,0	10,7	66,4			
84-87	Argila arenosa	22,7	19,5	57,9			
87-90	Argila arenosa	28,5	8,3	63,2			
90-93	Areia	77,0	7,3	15,7		1726	Reforma do Porto
93-96	Argila Arenosa	46,8	6,9	46,3			
96-99	Argila Arenosa	37,7	12,4	49,8			
99-102	Argila Arenosa	36,7	11,2	52,1			
102-105	Areia Argilosa	52,1	6,2	41,7		Trans Séc XVII-XVIII	
105-108	Areia	80,9	7,0	12,2			Período
108-111	Areia	82,7	2,3	15,0		1440-1629*	Pré-Antropoceno
111-114	Areia	83,5	2,2	14,3			
114-117	Areia	87,3	7,1	5,7			
118	Areia Argilosa	62,6	14,5	22,9			

*Datação com C^{14}

O terceiro segmento deve ser considerado como tendo o seu topo (51 a 54 cm) marcado pela grande seca de 1844-1845 e se estende, presumivelmente, até o horizonte de 99 – 102 cm (tabela 4). Neste nível, consideradas as premissas interpretativas tomadas para a hidrodinâmica do ambiente estuarino, o perfil holocênico deve ser considerado como possivelmente assentado discordantemente sobre sedimentação arenosa da Formação Barreiras ou da sedimentação arenosa da Formação Beberibe. Esta acepção é cabível, pois, é pouco provável que a bacia sedimentar, neste compartimento basal, tenha sustentado um regime permanente de hidrodinâmica forte, que exigiria gradientes inverossímeis para a extensa planície costeira onde se inscreve a bacia hidrográfica. Ou, alternativamente, terem ocorrido regimes torrenciais sucessivos e praticamente ininterruptos, prolongando-se por longo tempo, o que também é pouco provável.

Granulometricamente, pode-se considerar que no terceiro segmento o regime sedimentar teria sido de baixa hidrodinâmica, como consequência de um período de baixa erradicação da Floresta Atlântica Equatorial na Zona da Mata, e de pouca agressão ao antigo bioma da Zona do Agreste, na época ainda bem representativos na bacia hidrográfica. Um dossel mais denso e serrapilheiras mais preservadas, além de vegetações ciliares mais íntegras, teriam funcionado como proteção para os solos e margens fluviais, moderando substancialmente o impacto erosivo de águas de escoamento superficial, durante as estações chuvosas, uma vez que está área devido a sua baixa declividade é passível de inundações.

A partir da datação dos sedimentos com o ^{14}C verifica-se que esta representação sedimentar, neste terceiro segmento, chegará a 150 anos (AP), atingindo, portanto, a transição entre os séculos XVII-XVIII (1700 DC).

A interpretação sedimentológica para o terceiro segmento também se sustenta no fato que somente próximo ao seu topo ocorre um crescimento urbano mais significativo da então “Vila de Goiana”, iniciando a partir daí, condições para uma agressão ambiental não mais negligenciável sobre a vegetação nativa da bacia. Desse crescimento resultaria que em 1840, através de Lei Provincial, o núcleo urbano de Goiana foi elevado à categoria de “cidade” (MACHADO, 1990).

Próximo à base do terceiro segmento há um evento que envolve a bacia hidrográfica, apenas temporalmente e localizadamente (horizontes 90 cm - 93 cm). Ele é caracterizado por distúrbio sedimentológico detectável a jusante no perfil de fundo, pela passagem da granulação de argila arenosa para areia.

Nesta mesma passagem a relação C/N, que quase imutavelmente mantém valores tipicamente estuarinos de 15 ± 3 , passa para C/N = 56 a 66, e a composição dos sedimentos totais (ST) mostra forte aumento na fração de quartzo e feldspatos, como detalhado adiante (Tabela 5).

Estes registros, possivelmente, resultam de grande reforma ou ampliação do porto fluvial de Goiana, a montante. Atividades como a ampliação da área de servidão do porto, aumento da capacidade dos armazéns de estoque, possível adaptação das margens fluviais para navegação de maior calado, ampliação previsível de área urbana no entorno do porto, etc., teriam como consequência uma forte remoção da vegetação arbórea local, terraceamento na área portuária, e obras de engenharia na margem fluvial, justificando dessa forma os altos valores da razão C/N encontrados nesse período (embora o alto valor de C/N também esteja influenciado por valores muito baixos de nitrogênio).

7.2 PARÂMETROS DE RECONSTITUIÇÃO AMBIENTAL

Para a reconstrução paleoambiental da área foi determinado no perfil de fundo o teor da matéria Orgânica (MO), Razão C/N e Isótopos estáveis de Carbono e Nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) (tabela 5).

7.2.1 Porcentagem da Matéria Orgânica (MO) nos sedimentos

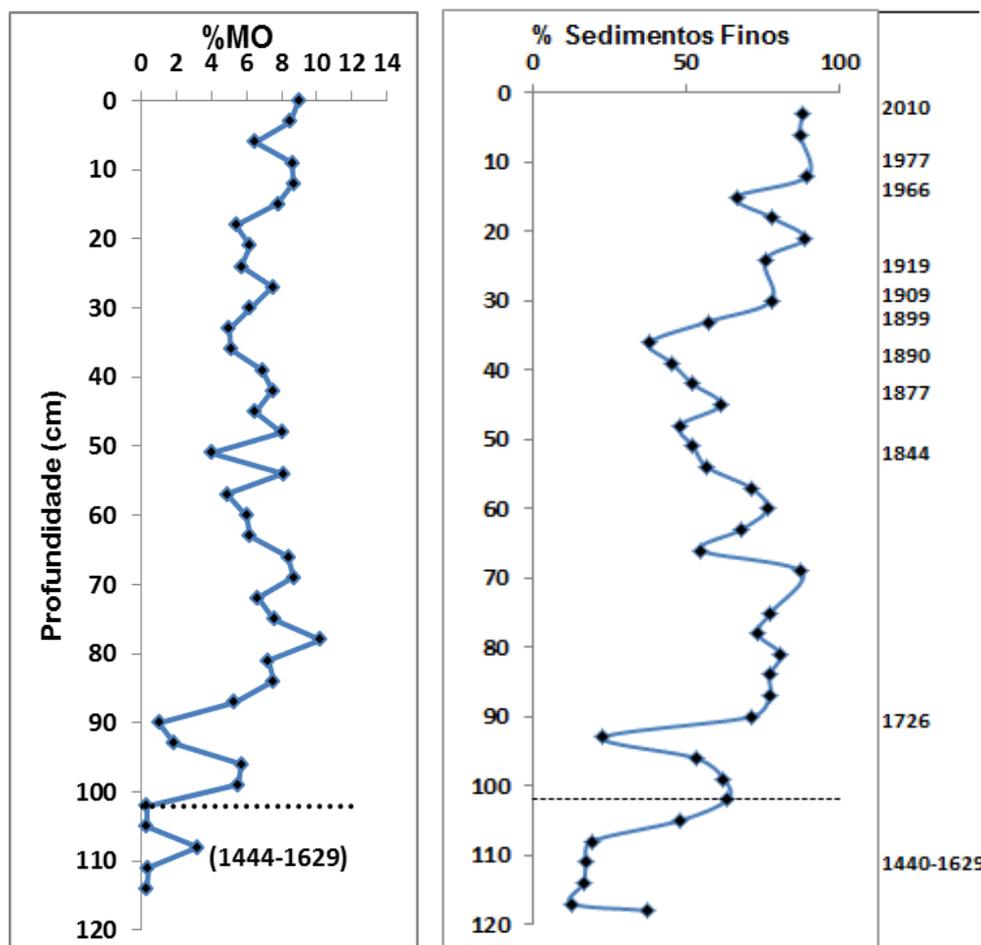
Ao longo da sedimentação antropocênica do perfil de fundo, verificou-se que a participação de MO é pouco variável, com valores no intervalo de 5 a 10% (tabela 5, figura 22) associando-se, por circunstâncias hidrodinâmicas, a sedimentos com maior percentual de finos (silte + argila; $r = 0,77$). Aparentemente, no compartimento estuarino, ao longo do período de tempo investigado, as condições hidrodinâmicas não foram muito favoráveis a uma sedimentação com participação mais representativa em MO.

Tabela 5: Resultados da MO, Razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no perfil sedimentar de fundo do estuário do Rio Goiana

Prof (cm)	%M.O	C/N	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	% Finos	Data calculada/estimada	Taxa de sedimentação (mm/ano)
0-3	9,0	15,0	8,8	-24,7	87,5	2010	9,6
3-6	8,5	15,7	8,1	-24,7	87,1		2
6-9	6,5	14,7	9,5	-24,0	NC		2
9-12	8,6	14,1	8,9	-23,9	89,5	1977	3,1
12-15	8,7	15,6	9,2	-25,8	66,3	1966	3,1
15-18	7,8	17,3	8,0	-26,0	78,0		3,1
18-21	5,4	14,1	10,0	-22,5	88,8		3,1
21-24	6,2	12,5	11,4	-23,3	75,7		3,1
24-27	5,7	13,4	13,4	-23,6	NC		3,1
27-30	7,5	15,8	9,5	-24,5	77,7	1919	3,1
30-33	6,2	16,9	10,6	-25,5	57,0	1909	3,1
33-36	5,0	16,6	9,5	-25,5	38,1	1899 (grande inundação)	
36-39	5,1	15,7	11,2	-24,7	45,3	1890	
39-42	6,9	NQ	9,3	-26,1	52,2		3,5
42-45	7,5	17,5	9,2	25,1	61,3	1877-9 (seca)	
45-48	6,5	17,5	9,9	-25,6	47,8		
48-51	8,0	14,4	11,9	-23,3	52,2	1850	
51-54	4,0	13,4	12,6	-23,9	56,8	1844-5 (grande seca)	
54-57	8,1	13,4	11,6	-22,0	71,1		
57-60	4,9	13,5	15,2	-22,2	76,5		
60-63	6,0	16,6	11,0	-23,1	68,0	1815-1830*	
63-66	6,2	20,5	9,6	-26,1	54,9		
66-69	8,4	14,7	10,1	-23,5	87,3		
69-72	8,7	14,0	9,5	-23,0	NC		
72-75	6,6	14,7	9,6	-22,7	77,5		
75-78	7,6	14,2	11,0	-21,2	73,2		
78-81	10,2	16,6	10,5	-21,3	80,7		
81-84	7,3	13,6	11,5	-22,9	77,0		
84-87	7,5	13,9	11,4	-22,8	77,3		
87-90	5,3	13,0	13,5	-21,3	71,5		
90-93	1,0	56,6	NQ	-19,2	23,0	1726 (reforma porto)	
93-96	1,9	66,9	NQ	-23,4	53,2		
96-99	5,7	16,7	13,2	-19,7	62,3		
99-102	5,5	17,8	13,2	-19,9	63,3		
102-105	0,3	16,7	NQ	-24,0	47,9	Transição séc XVII-XVII	
105-108	0,3	18,9	15,5	-21,3	19,2		
108-111	3,2	16,5	13,0	-20,1	17,3	1440-1629*	
111-114	0,4	NC	NC	-25,2	16,5		
114-117	0,3	40,7	NC	-24,1	12,7	Pré-Antropoceno	
118	NC	NC	NC	-22,6	37,5		

NC=não calculado NQ=Não Quantificado *datação ^{14}C

Figura 22: Variação (estequiométrica) da %MO, e de sedimentos finos ao longo do perfil sedimentar estuarino do Rio Goiana.



Os sedimentos do médio estuário do rio Goiana, são considerados ricos em matéria orgânica (AIZENSHTAT et al.,1973), pois, considerando o período Antropoceno (com exceção de 3 segmentos), todos os valores encontrados situam-se acima de 5%. Estes resultados corroboram com o estudo realizado por Alves, (2016) em sedimentos superficiais, no estuário inferior e médio dessa mesma área, que registrou o maior teor de MO (9,28%) no médio estuário. A autora relacionou estes valores a possíveis fontes externas, a menor hidrodinâmica e a profundidade do local.

Valores semelhantes de MO também foram encontrados no rio Guamá-PA por Santos et al. (2012), com valor médio de MO de 9,3%, para um perfil sedimentar cobrindo um intervalo de tempo de 65 anos. Concentrações entre 4 - 8% foram encontrados por Bezerra e Mozeto (2008) em dois perfis sedimentar da planície de inundação do Rio Paraguai-MS, entre os anos de

1887 e 1995. Segundo os autores os seguimentos com maior percentual de MO correspondem aos períodos de maior hidrodinâmica no local, devido a cheias na região. .

A tendência de aumento progressivo da MO ao longo do perfil do estuário do rio Goiana em direção ao topo no perfil (correspondente as décadas mais recentes), seria resposta ao forte crescimento populacional do município e, conseqüentemente, ao aumento do aporte de efluentes urbanos.

Comportamento similar foi apontado por Souza (2013) em estudo prévio neste estuário, à jusante da cidade de Goiana e por Willias et al, (2015) em testemunho analisado no médio estuário Espíritu Santo, Puerto Rico, USA. Os autores concluíram que este aumento é principalmente devido ao aumento de depósitos de folhas de manguezais adjacentes

Barcellos et al. (2009) sugerem que intervalos de 6 a 12% de matéria orgânica indicam MO de origem mista tendendo à marinha. Dessa forma, os teores de MO encontrado no testemunho em estudo, podem estar relacionados também às árvores de mangue, vegetação muito expressiva no estuário.

Na representação pré-Antropocênica, as concentrações de MO obtidas foram muito baixas, tendendo a zero, sendo justificada por uma menor população na cidade, menor lançamento de efluentes urbanos e também pela granulação mais grossa dos sedimentos.

7.2.2 Razão C/N (Carbono: Nitrogênio)

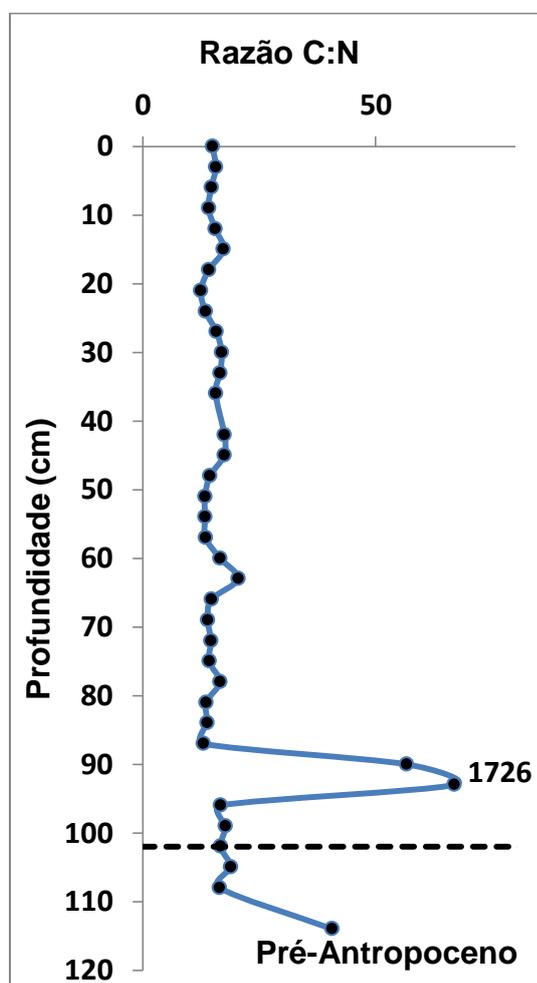
No perfil sedimentar antropoceno, a razão C/N se manteve quase invariavelmente no padrão de $C/N = 15 \pm 3$ (Figura 23), ou seja, típico de ambientes estuarinos (MEYERS, 1997) e configurando aporte de plantas vasculares terrestres. Estes valores também podem estar associados ao aporte da vinhaça que é um subproduto do processamento da cana-de-açúcar, muito cultivada na região desde o período colonial.

Alves (2016), em estudo nos sedimentos superficiais dessa mesma área (médio estuário), encontrou valores da razão C/N de 19,05 e 16,27, confirmando um aporte de matéria orgânica, derivadas de vegetação superior existente no local.

Silva et al.(2013) encontraram valores para razão C/N variando entre 11,7 a 25,3 em um testemunho do Rio Mundaú (Alagoas), associando, estes valores a plantas superiores terrestres e ao aporte da vinhaça, uma vez que o cultivo da cana- de- açúcar é bem expressivo na área.

Na seção inferior do perfil em estudo (90 -117 cm) detectou-se uma passagem anômala (C/N > 50), resultante de distúrbio ambiental episódico, evidenciando aumento significativo de vegetação superior continental. Este período coincide com passagem de sedimentos mais grossos que o habitual e, como se constatará adiante, com aumento significativo na participação de quartzo e feldspatos na composição do sedimento. Pela sua natureza, esta passagem anômala resultou da grande reforma realizada para ampliação e melhor condicionamento do porto fluvial de Goiana, que lançou no rio grande quantidade de vegetação nativa devastada durante esta atividade.

Figura 23: Variação da Razão C/N ao longo do perfil estuarino do Rio Goiana



7.2.3 Análise dos Isótopos Estáveis de Carbono e Nitrogênio

As análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ são utilizadas para identificação da natureza da MO preservada nos sedimentos, uma vez que estas assinaturas isotópicas se mantêm quase inalteradas neste compartimento, independentemente de suas idades (MEYERS; ISHIWATARI, 1993; MEYERS, 1994).

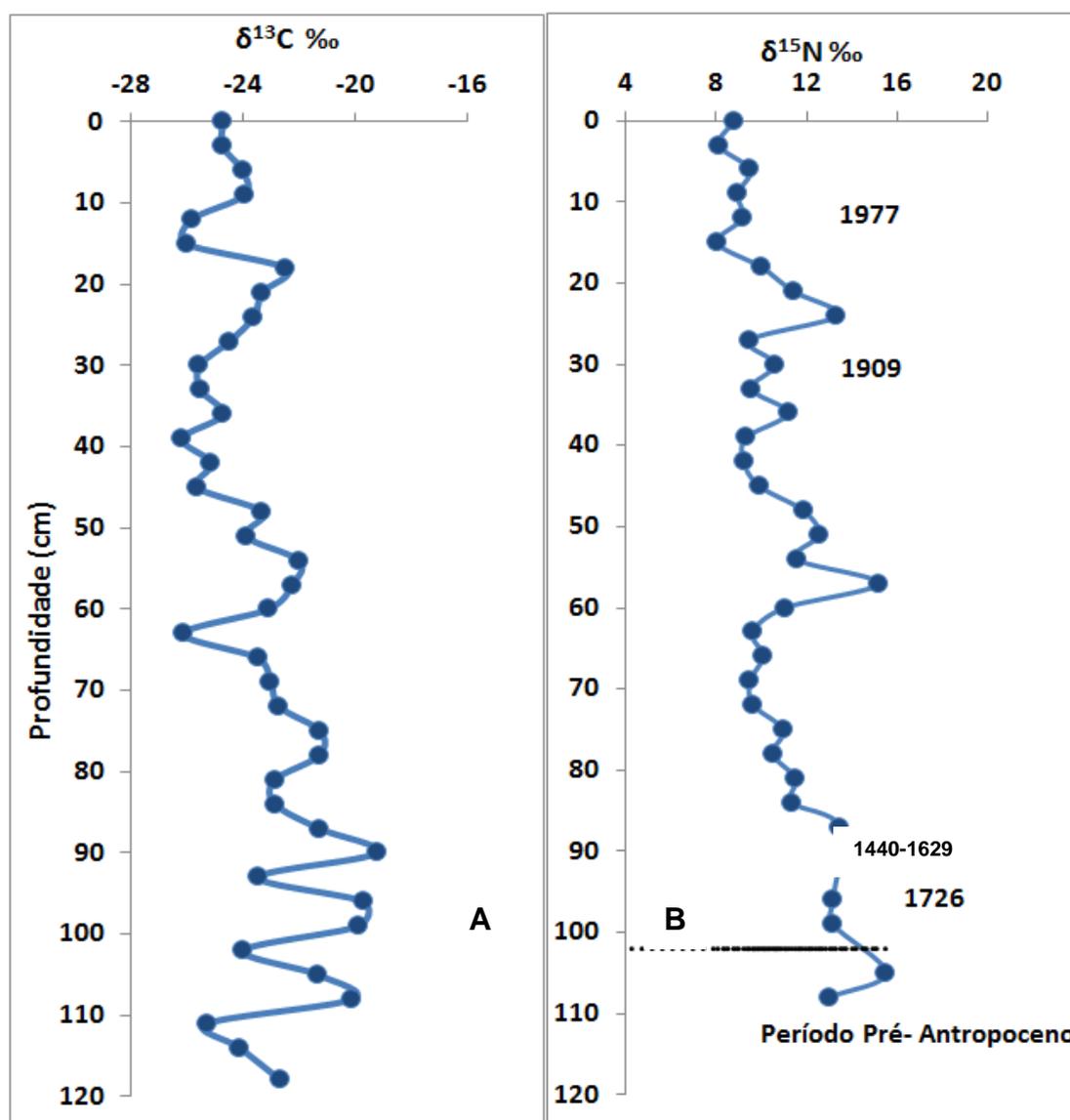
Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ (figura 24a) apresentaram valores entre -19,21‰ e -26,14‰. A tendência para valores maiores na parte inferior do perfil (50 - 118 cm), e sua relativa estabilidade a partir de então, indica que na bacia hidrográfica as grandes devastações da Mata Atlântica para cultivos de cana-de-açúcar, não se repetem ao longo do testemunho, concentrando-se principalmente nos séculos XVI a XVII. Aparentemente, a partir das primeiras décadas do século XVIII a expansão de cultivos de cana – de - açúcar teria estagnado, ou se tornou suficientemente pequena não afetando substancialmente o padrão vigente de $\delta^{13}\text{C}$.

Neste balanço de influências C_3 e C_4 (neste último caso, se inscreve a cana – de - açúcar), são claros os indicadores de que desde o século XX, persiste uma estabilização ou redução da vegetação arbórea (mata atlântica), porém, ela é provavelmente compensada pela regeneração dos manguezais, os quais estão sob proteção ambiental desde algumas décadas. Como verificado por Maia et al. (2005), o rio Goiana apresentou uma taxa de acréscimo nas áreas de manguezais de 13,13 km² para 29,33 km² entre 1978 a 2001, fato também atestado por Rocha et al. (2009), em estudo entre os anos de 1994 e 2008 nos rios Goiana e Megaó e por Santos (2012) entre 1988 e 2010, que verificou que a vegetação de mangue teve um acréscimo de quase 20% no período estudado.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 24b) variaram entre +8,05‰ e +15,53‰, sendo mais elevados na base do perfil. Estas variações são características de plantas originais que absorvem nitrogênio do próprio solo hidromórfico do manguezal, uma vez que os valores para plantas fixadoras de N_2 da atmosfera seriam mais baixos do que os registrados. Também evidenciam influxos de efluentes agrícolas, domésticos e industriais, oriundos de várias atividades existentes no âmbito do estuário, notadamente carregados a partir da cidade de Goiana.

A distribuição de $\delta^{15}\text{N}$ com tendência de diminuição gradual na atualidade também indica que em séculos passados a extensão da cobertura de plantas superiores (Floresta atlântica e mangue) eram bem mais representativas que a atual. Porém, na superfície do testemunho (0 – 3 cm) verifica-se uma tendência de crescimento no valor de $\delta^{15}\text{N}$, o que pode refletir o aumento da vegetação de mangue nesse estuário nos últimos anos.

Figura 24: Variação do teor de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao longo do perfil estuarino do Rio Goiana

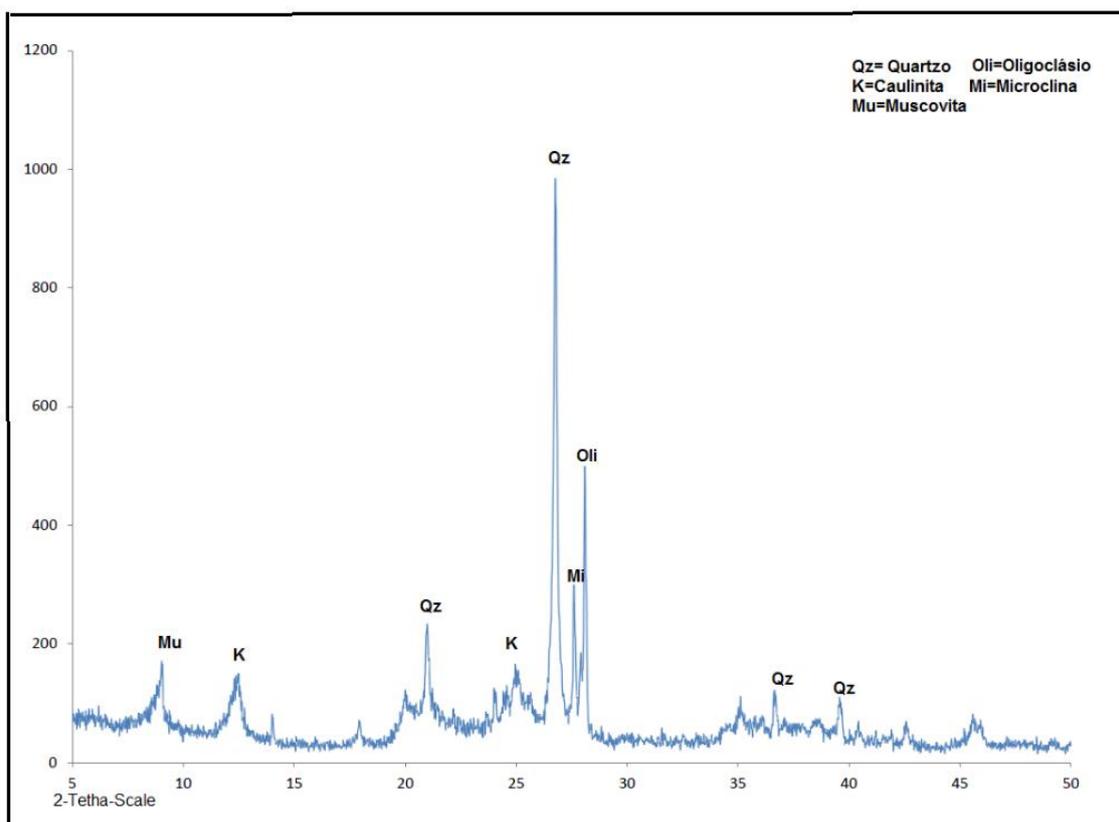


7.3 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS TOTAIS – ST

A composição mineralógica dos sedimentos amostrados foi embasada por análises DRX (Figura 25), identificando-se as presenças de quartzo, caulinita, muscovita, microclina e oligoclásio, a partir dos sedimentos pulverizados < 100 mesh. Outras frações minerais como rutilo, hematita e apatita, dificilmente identificáveis quando em frações acessórias reduzidas, foram hipoteticamente consideradas presentes para alocação estequiométrica dos óxidos fundamentais TiO_2 , Fe_2O_3 e P_2O_5 , respectivamente.

A composição mineralógica ST no perfil de fundo estuarino do Rio Goiana, diferentemente de outras bacias hidrográficas de pequena extensão (totalmente inseridas na Zona da Mata até Agreste), sob clima tropical úmido, apresenta domínio de fração de quartzo, associada a uma presença significativa de feldspatos. Isto ocorre porque esta bacia hidrográfica tem suas origens, e inclusive largo trecho de drenagem fluvial, encravadas em domínios do polígono das secas, onde predominam rochas félsicas e solos rasos.

Figura 25: Difratoograma do sedimento total (ST), horizonte RG-04 (9 - 12 cm)



Observa-se que o quartzo apresenta percentuais diferentes e comportamentos distintos ao longo do perfil (Tabela 6; Figura 26), com uma média de 54,7%, nos primeiros 27 cm basais (RG31 a RG 39), diminuindo no intervalo de RG30 a RG21 (média 28,34 %), aumentando novamente em direção ao topo (RG 20 a RG11) com média de 39,6% e finalmente diminuindo na seção superior (26,9%). Estas variações caracterizam interrupções no fornecimento do quartzo para o estuário, decorrente de atividades antrópicas, como, por exemplo, a construção de barragens na Bacia hidrográfica.

A composição ST no perfil do Rio Goiana é de dominância clástica quartzo-feldspática ($\Sigma = 48-84\%$ ST), diferentemente de sistemas estuarinos regionais, como o Rio Botafogo-PE (LIMA, 2008), Rio Manguaba - AL (LIMA et al., 2010), Rio Tatuoca-PE (KRAUSS, 2011) e Rio Timbó-PE (CARVALHO, 2014), onde a presença de fração feldspática é meramente acessória.

Também diferentemente, todos estes estuários citados fazem parte de bacias hidrográficas de menor porte, encravadas em domínios das Zonas da Mata. A bacia hidrográfica do Rio Goiana alcança o Agreste, com clima semi-árido e, certamente, são de suas cabeceiras que provém a representativa fração feldspática nos sedimentos. Além disto, a participação em MO é pequena, geralmente inferior a 10%. Com estas características, seu comportamento complexante em relação aos metais traço (MT) costuma ser relativamente baixo, geralmente entre 30 a 50%.

Considerados os segmentos sedimentares antropocênicos precedentemente determinados (Tabela 7), o que distingue o período pré-Antropoceno é uma sedimentação detrítica quartzo-feldspática muito alta (> 75% em ST), seletiva, com média de relação quartzo/feldspatos (MA = 2,4), e tendência de MO = 0%

Da parte mais inferior para o topo, os segmentos antropocênicos mostram que no período ≈ 1700 a 1849 AP, anterior à ascensão de Goiana de vila para cidade, a sedimentação era de natureza detrítica quartzo-feldspática (45 a 67% ST), porém com leve predomínio da primeira fração sobre a segunda (média quartzo/feldspatos = 1,3). Ao longo deste período relativamente grande, o maior distúrbio teria sido o da reforma e ampliação do porto fluvial de Goiana, aumentando a fração quartzo-feldspática até nível de 84% ST, e a uma relação quartzo/feldspatos = 2,0, indicando que a Formação

Barreiras (período pré-antropoceno) teria sido atingida durante tal reforma na altura daquela cidade.

Tabela 6: Composição Mineralógica dos sedimentos Totais das amostras do perfil do Rio Goiana

Amostra	Quartzo	Feldspato	Caulinita	Hematita	Rutilo	Apatita	Calcita	MO	Σ (%)
RG01	25,4	22,7	32,8	7,4	1,1	0,5	1,4	9,0	100,4
RG02	24,3	26,8	31,0	7,1	1,1	0,4	1,0	8,5	100,2
RG03	31,1	21,0	32,4	6,8	1,0	0,4	1,0	6,5	100,1
RG04	20,5	23,3	37,5	8,1	1,2	0,5	0,6	8,6	100,2
RG05	26,9	32,4	23,1	6,4	0,9	0,4	1,1	8,7	100,0
RG06	29,1	23,7	30,3	6,7	1,0	0,4	1,1	7,8	100,1
RG07	29,6	25,0	30,8	6,9	1,1	0,4	1,1	5,4	100,3
RG08	25,4	34,1	25,1	6,7	1,1	0,4	1,1	6,2	100,1
RG09	30,2	26,1	29,2	6,6	1,0	0,4	1,0	5,7	100,2
RG10	26,6	26,8	30,0	6,9	1,0	0,4	1,1	7,5	100,2
RG11	39,7	28,4	18,2	5,1	0,8	0,3	1,3	6,2	99,9
RG12	46,9	25,3	16,1	4,4	0,7	0,2	1,4	5,0	100,1
RG13	44,5	22,2	21,3	4,8	0,8	0,2	1,2	5,1	100,1
RG14	41,8	31,4	12,9	4,5	0,8	0,2	1,4	6,9	99,9
RG15	38,8	19,5	26,3	5,8	0,9	0,2	1,2	7,5	100,2
RG16	46,0	18,9	21,7	4,7	0,7	0,3	1,2	6,5	100,0
RG17	31,5	24,0	28,0	6,2	1,0	0,3	1,1	8,0	100,2
RG18	45,6	22,3	21,3	4,5	0,7	0,2	1,4	4,0	100,0
RG19	23,2	32,2	27,5	6,7	1,1	0,4	0,9	8,1	100,1
RG20	38,1	21,2	27,7	5,8	0,9	0,4	1,1	4,9	100,1
RG21	34,1	31,5	20,9	5,1	0,8	0,3	1,2	6,0	100,0
RG22	36,9	28,0	21,5	5,0	0,8	0,3	1,2	6,2	100,0
RG23	23,3	23,2	35,5	7,2	1,1	0,4	0,8	8,4	100,0
RG24	20,4	32,7	29,2	6,8	1,1	0,4	0,8	8,7	100,1
RG25	33,2	21,4	30,6	5,8	1,1	0,4	0,9	6,6	100,1
RG26	30,1	18,5	35,0	6,5	1,1	0,4	0,7	7,6	100,0
RG27	21,9	22,9	35,6	7,1	1,2	0,5	0,5	10,2	100,0
RG28	25,5	28,5	29,6	6,7	1,1	0,4	1,0	7,3	100,0
RG29	24,1	24,5	34,0	7,3	1,2	0,4	1,0	7,5	100,0
RG30	33,9	23,7	28,9	5,6	1,0	0,3	1,3	5,3	100,0
RG31	56,1	27,9	12,2	2,2	0,6	0,1	1,6	1,0	101,6
RG32	48,1	24,2	20,5	3,0	0,6	0,2	1,5	1,9	100,1
RG33	33,5	23,1	29,4	5,8	0,9	0,3	1,3	5,7	100,1
RG34	36,1	23,8	27,3	5,5	0,9	0,3	1,1	5,5	100,5
RG35	67,0	29,8	0,0	2,4	0,7	0,1	1,7	0,0	101,6
RG36	65,0	23,6	6,6	3,0	0,7	0,1	1,7	0,0	100,6
RG37	49,7	25,9	16,2	3,2	0,7	0,2	1,4	3,2	100,4
RG38	69,8	27,2	0,0	2,1	0,5	0,1	1,5	0,0	101,2
RG39	67,2	25,3	3,6	2,5	0,5	0,1	1,5	0,0	100,7

No segundo segmento (1850 AP - transição séculos XIX/XX) verifica-se mais acentuadamente os efeitos de intervenções antrópicas, possivelmente em razão de expansão da cidade de Goiana (que neste período era a segunda cidade mais importante do estado de Pernambuco). Também devem ser admitidas explorações de areia fluvial a montante desta cidade e construção dos primeiros barramentos do sistema hidrográfico, de tal forma que a contribuição quartzo-feldspática em ST cresce para 55 - 73% e a razão média quartzo/feldspatos para 1,7.

No segmento superior (séculos XX - XXI), com a proliferação dos barramentos, o baixo curso da bacia hidrográfica passa a uma sedimentação granulometricamente mais fina (dominância de siltes muito finos), menor taxa de sedimentação (3,1 mm/ano), e maior retenção à montante da fração granulométrica mais resistente ao intemperismo físico e químico (quartzo), de modo que a razão média quartzo/feldspato mostra-se igual a 1,1, a mais baixa de toda a história sedimentar desta bacia hidrográfica. Condições hidrodinâmicas mais acentuadas são geralmente verificadas pela importância da fração quartzo nos ST, assim, como por aumento em sua classificação granulométrica.

Figura 26: Composição Mineralógica dos sedimentos Totais do perfil do Rio Goiana, em relação ao quartzo, caulinita, feldspato e MO

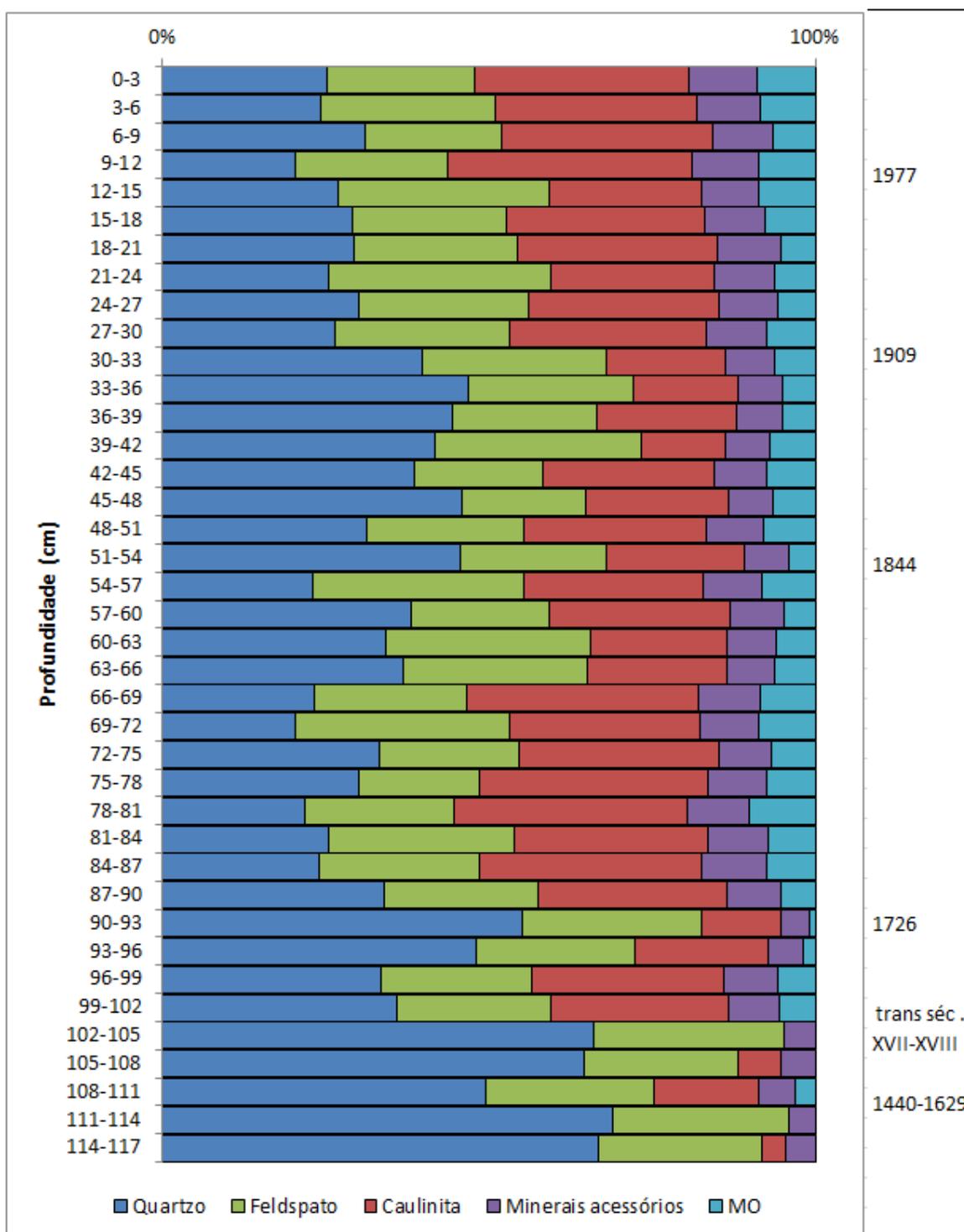


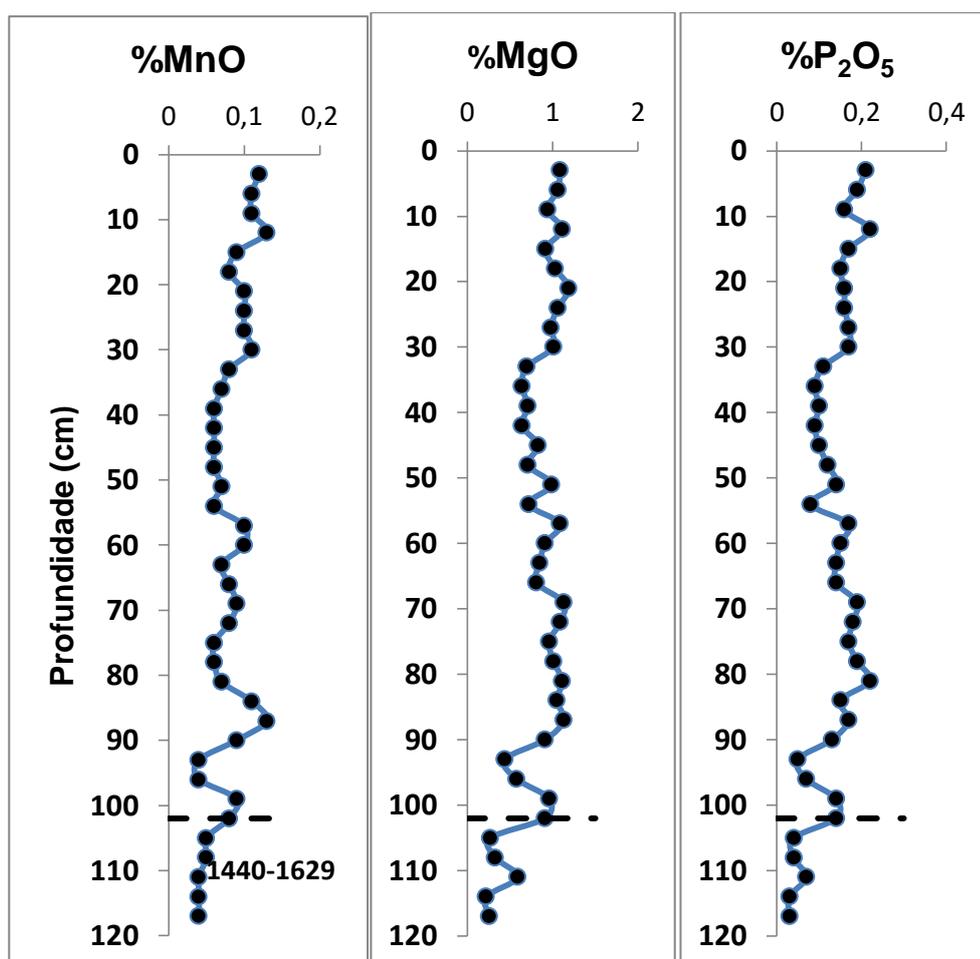
Tabela 7: Relações de proporção em sedimentação clástica quartzo-feldspática e das respectivas relações quartzo/feldspatos, nos três segmentos Antropocênico e no período pré-Antropoceno do Perfil sedimentar do Rio Goiana

Amostra	Quartzo	Feldspato	Somatório	Razão	Data Calc/Estim Pb ²¹⁰ e ¹⁴ C
RG01 (0-3cm)	25,4	22,7	48,1	1,1	2010-2013
RG02	24,3	26,8	51,1	0,9	
RG03	31,1	21,0	52,1	1,5	1977
RG04	20,5	23,3	43,8	0,9	1966
RG05	26,9	32,4	59,3	0,8	
RG06	29,1	23,7	52,8	1,2	
RG07	29,6	25,0	54,6	1,2	
RG08	25,4	34,1	59,5	0,7	1941
RG09	30,2	26,1	56,3	1,2	
RG10 (27-30cm)	26,6	26,8	53,4	1,0	1919
Média			53,1	1,1	
RG11 (30-33cm)	39,7	28,4	68,1	1,4	1909
RG12	46,9	25,3	72,2	1,9	1899
RG13	44,5	22,2	66,7	2,0	
RG14	41,8	31,4	73,2	1,3	
RG15	38,8	19,5	58,3	2,0	1877-1879
RG16	46,0	18,9	64,9	2,4	
RG17	31,5	24,0	55,5	1,3	
RG18	45,6	22,3	67,9	2,0	1844-1845
RG19	23,2	32,2	55,4	0,7	
RG20 (57-60cm)	38,1	21,2	59,3	1,8	1825
Média			64,2	1,7	
RG21 (60-63cm)	34,1	31,5	65,6	1,1	1815-1830*
RG22	36,9	28,0	64,9	1,3	
RG23	23,3	23,2	46,5	1,0	
RG24	20,4	32,7	53,1	0,6	1788-1790
RG25	33,2	21,4	54,6	1,6	
RG26	30,1	18,5	48,6	1,6	
RG27	21,9	22,9	44,8	1,0	
RG28	25,5	28,5	54,0	0,9	
RG29	24,1	24,5	48,6	1,0	
RG30	33,9	23,7	57,6	1,4	
RG31	56,1	27,9	84,0	2,0	1726
RG32	48,1	24,2	72,3	2,0	
RG33	33,5	23,1	56,6	1,5	
RG34 (99-102cm)	36,1	23,8	59,9	1,5	trans séc XVII-XVIII
Média			57,9	1,3	
RG35 (102-105cr)	67,0	29,8	96,8	2,2	
RG36	65,0	23,6	88,6	2,8	1440-1629*
RG37	49,7	25,9	75,6	1,9	Pré-Antropoceno
RG38	69,8	27,2	97,0	2,6	
RG39 (114-11cm)	67,2	25,3	92,5	2,7	
Média			90,1	2,4	

*Datação ¹⁴

Em relação aos óxidos estudados, os óxidos de Mg, Mn e P apresentaram distribuição bem semelhantes ao longo do testemunho, com uma leve tendência de aumento de concentração da base para o topo do perfil, principalmente nos 20 cm superiores (figura 27), o que corresponde aos últimos 60 anos, e que coincide com o início de várias atividades antrópicas na região, como por exemplo atividades de carcinicultura. Como esses elementos fazem parte da composição de rações usadas na carcinicultura, esta pode ser uma evidência da influência dessa atividade na região.

Figura 27: Distribuição percentual do MnO, MgO e P₂O₅ ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana



Adicionalmente, a tendência de enriquecimento do P nas últimas décadas, deve estar relacionada ao cultivo de cana-de-açúcar, que representa uma das maiores demandas de fertilizantes ricos em P, além de ser uma das

culturas que apresenta as maiores perdas para as águas superficiais deste elemento químico (6 - 20% de P)

7.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS SEDIMENTOS TOTAIS (ST), ÓXIDOS, ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS

As análises de correlações entre as principais frações dos ST e suas relações com os elementos maiores e traço selecionados foram abordadas por regressão linear, e apresentadas coletivamente em uma matriz de correlação (Figura 28). Na matriz de correlação estão expostas as principais covariâncias e correlações negativas, permitindo estabelecer um quadro das intercorrelações positivas. São consideradas muito fortes as covariâncias com valor $r \geq 0,9$ ou as correlações negativas com valor $r \leq -0,9$, com algumas considerações para covariâncias entre $r = 0,80$ a $0,89$ e, igualmente, para as negativas entre $r = -0,80$ a $-0,89$.

Através da matriz de correlação verifica-se que o quartzo apresenta covariância com Na_2O ($r = 0,73$), que está vinculado a feldspatos sódicos, com Hf ($r = 0,73$) e Zr ($r = 0,65$), uma afinidade geoquímica reconhecida desde longo tempo (RANKAMA; SAHAMA, 1952). O Zr tem correlação positiva com o Hf ($r = 0,62$) algo muito correlacionado a micro inclusões no quartzo, o que indica que a fração quartzosa, neste perfil, apresenta-se com suas maiores concentrações em níveis do zircão (Zr e Hf). Verifica-se também uma covariância positiva do quartzo com calcita ($r = 0,78$), não definida, uma vez que não se relaciona com MgO , nem com P_2O_5 , podendo indicar a presença de organismos carbonáticos preferencialmente em substratos quartzosos.

Na mesma matriz de correlação está bem expressa a oposição entre a fração quartzosa e os argilominerais (caulinita), condicionadas a algumas interdependências:

- Correlações negativas fortes ($r \leq -0,80$) a muito fortes ($r \leq -0,90$) entre quartzo e: argilominerais – hematita – rutilo – MgO – Sc – Ni – V – Zn – Co - Hg e, inclusive, MO.
- Covariâncias fortes ($r \geq 0,80$) a muito fortes entre argilominerais e hematita - rutilo - apatita - MgO – Sc – Ni – V – Co - Hg. A correlação compartilhada entre argilominerais e MO ($r = 0,63$), pode ser apenas resultado de sedimentação

conjunta no mesmo compartimento estuarino, sob influência convergente favorável de mesmos níveis de hidrodinâmica.

O antagonismo entre quartzo e argilominerais ($r = -0,81$) envolve, basicamente, uma triagem hidrodinâmica, indicando que se os óxidos de Fe_2O_3 - TiO_2 - P_2O_5 estão presentes formando minerais (hematita-rutilo-apatita), estes teriam uma granulometria tão fina quanto a dos argilominerais, sedimentando-se conjuntamente (figura 28 e 29). Ou, alternativamente, Fe-Ti-P estariam sob condições iônicas, adsorvidos à superfície dos argilominerais.

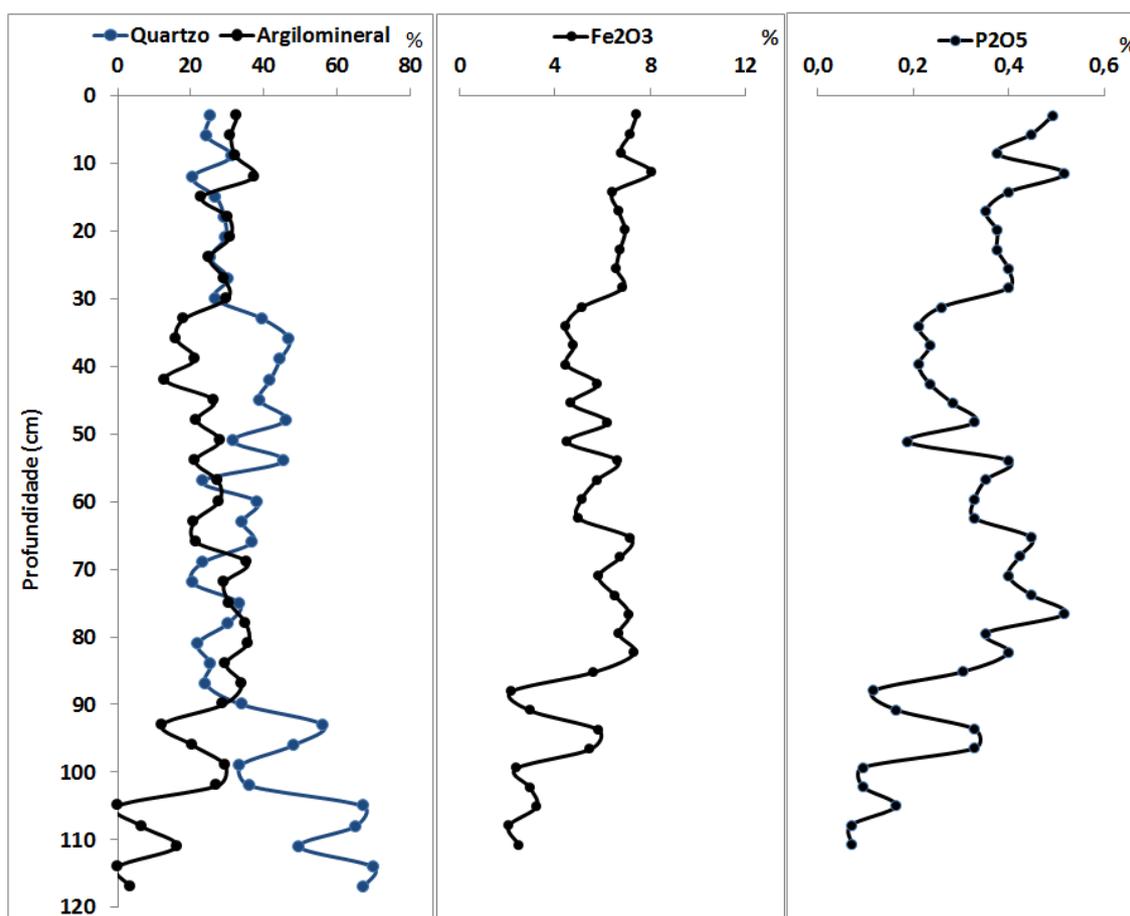
Estas correlações negativas evidenciam também não só a incapacidade de adsorção do quartzo, bem como incompatibilidade com as frações capazes de imobilizar as espécies químicas. Diante das suas características de maior resistência física e química, o quartzo (Si) e zircão (Zr e Hf) estão circunstancialmente caracterizados por uma sedimentação de maior energia de transporte na bacia hidrográfica.

Então, dessa forma, os metais traço Co, Sc, Ni, V, Zn, Hg estariam preferencialmente adsorvidos em argilominerais. A baixa proporção em MO ($\leq 10\%$) teria relegado a um papel subordinado a capacidade de complexação desta fração nos sedimentos estudados. Da mesma forma, Barbosa et al., (2015) verificaram nos sedimentos do estuário do Rio Bragantino (PA) que a maioria dos metais, dentre eles, Pb, Sr, Ba, V, Ni, Co, Zn, Cu e Sc apresentavam-se alojados principalmente nos argilominerais.

A forte correlação argilominerais – hematita (Fe_2O_3) ($r = 0,87$) (Figura 28) indica que eventualmente grande parte dos minerais detríticos férricos, quando transportados no leito fluvial, seriam de dimensões bastante pequenas a ponto de serem sedimentados conjuntamente com os argilominerais, em condições de hidrodinâmica baixa. Assim, pode-se sugerir que grande parte do Fe estaria onicamente adsorvido à superfície das caulinitas, tendo origem essencialmente pedogênica. O aumento relativo de fósforo, observada no século XX, segue as mesmas origens.

Verifica-se uma boa correlação da Hematita (Fe_2O_3) com a maioria dos metais: Co, Cr, Cu, Cs, Mn, Mg, Ni, Sc, V Zn, Hg (Rever Figura 19), que pode ser atribuído a co-precipitações destes metais com óxidos/hidróxidos de Fe, apresentando-se este elemento como importante suporte geoquímico para os metais supracitados

Figura 29: Distribuição do quartzo, argilomineral (caulinita), P_2O_5 (apatita) e Fe_2O_3 (hematita) ao longo do perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana



7.5 METAIS TRAÇO

Neste estudo foram abordados 15 elementos traço, porém, foram feitas considerações interpretativas, apenas sobre os metais traço considerados mais significativos ambientalmente: Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (tabela 8). Na base destas considerações visa-se definir a natureza de complexação destas espécies químicas, assim como o tipo de dispersão de suas contaminações, se geogênica/antrópica, difusa ou pontual; crônica ou aguda.

Verifica-se que a adsorção dos metais traço no perfil sedimentar do Rio Goiana é preferencialmente controlada pela presença dos sedimentos finos e argilominerais, uma vez que, as maiores concentrações dos metais traço são encontradas nos compartimentos com maior percentual de sedimentos finos e argilominerais (intervalos de profundidades entre 0 - 30 cm e 60 – 102 cm) (tabela 9). Esse comportamento é esperado, pois, os argilominerais possuem alta superfície de contato, dessa forma, os metais, no seu estado iônico ou em dimensões coloidais, tornam-se passíveis de serem adsorvidos nesses compartimentos.

Tabela 8: Concentrações dos elementos traço (em μ g-1, com exceção do Hg, em ng g-1) no testemunho do Rio Goiana-PE

Prof (cm)	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Th	V	Zn	Zn	Hg
0-3	4,0	1080	19,0	109	6,9	64,0	39,0	31,0	120	16,8	210	14,0	130	105	420	61,0
3-6	3,0	962	19,0	119	8,7	33,0	41,0	32,0	150	17,5	192	13,2	130	96	431	63,0
6-9	2,0	1050	16,0	91	6,5	29,0	36,0	29,0	130	15,7	197	12,6	119	86	462	52,0
9-12	3,0	861	18,0	124	8,0	40,0	45,0	33,0	210	19,1	162	14,2	144	107	333	71,0
12-15	2,0	955	16,0	82	5,9	26,0	32,0	26,0	150	13,5	214	12,5	103	79	379	54,0
15-18	3,0	1070	16,0	108	5,6	28,0	34,0	26,0	150	14,9	230	12,3	109	94	500	58,0
18-21	3,0	1340	19,0	118	5,6	33,0	40,0	33,0	180	17,0	256	12,7	128	92	563	59,0
21-24	2,0	1260	18,0	109	10,4	30,0	37,0	32,0	130	15,8	248	12,3	119	90	464	61,0
24-27	2,0	1190	17,0	82	7,6	28,0	34,0	29,0	190	15,3	242	12,1	115	83	376	53,0
27-30	1,9	1070	19,0	103	7,8	29,0	36,0	27,0	120	15,9	209	14,6	116	85	453	58,0
30-33	3,0	894	13,0	73	4,3	20,0	25,0	24,0	90	10,7	223	13,5	80	62	540	43,0
33-36	3,0	1010	12,0	62	3,5	17,0	22,0	21,0	100	9,5	243	15,0	72	54	648	38,0
36-39	2,0	992	13,0	103	3,5	23,0	27,0	26,0	60	11,1	236	13,6	80	64	552	41,0
39-42	2,0	941	13,0	71	4,8	19,0	23,0	22,0	110	9,8	227	16,1	70	59	622	40,0
42-45	2,0	975	15,0	99	5,3	25,0	29,0	23,0	110	12,2	227	12,2	91	75	518	53,0
45-48	3,0	983	13,0	89	3,5	20,0	25,0	23,0	110	9,8	241	14,1	73	62	560	47,0
48-51	3,0	1040	17,0	123	7,1	31,0	34,0	32,0	190	14,7	222	14,0	109	89	425	63,0
51-54	2,0	1180	12,0	81	5,5	22,0	24,0	28,0	130	10,4	285	12,4	78	61	500	44,0
54-57	4,0	1220	21,0	175	8,2	35,0	37,0	41,0	240	16,6	233	13,9	125	97	344	75,0
57-60	2,0	1150	16,0	103	6,4	26,0	30,0	30,0	160	14,1	243	12,8	102	78	423	55,0
60-63	2,0	1160	17,0	89	6,0	25,0	26,0	27,0	130	12,8	245	13,1	88	71	452	42,0
63-66	2,0	1100	15,0	88	0,5	22,0	28,0	28,0	130	12,8	229	14,4	87	72	388	43,0
66-69	2,0	1190	21,0	109	9,0	34,0	37,0	33,0	200	17,8	220	17,4	125	100	376	69,0
69-72	3,0	1230	16,0	96	9,0	32,0	35,0	37,0	170	18,0	221	16,4	123	98	305	76,0
72-75	3,0	1160	18,0	95	7,0	28,0	31,0	36,0	70	15,1	228	16,9	106	83	416	58,0
75-78	2,0	1100	20,0	129	8,0	35,0	34,0	35,0	160	16,5	205	15,9	119	97	412	63,0
78-81	2,0	988	21,0	122	9,0	48,0	42,0	35,0	80	18,3	172	16,6	130	112	319	82,0
81-84	2,0	1280	20,0	107	9,0	33,0	33,0	34,0	170	15,9	252	18,0	116	90	468	65,0
84-87	2,0	1320	19,0	101	10,0	30,0	33,0	35,0	110	16,6	253	18,5	125	94	396	70,0
87-90	2,0	1310	14,0	93	9,0	26,0	28,0	43,0	100	13,2	284	16,5	95	84	349	57,0
90-93	2,0	1130	7,0	35	0,5	11,0	12,0	22,0	80	6,4	278	14,2	45	35	569	19,0
93-96	2,0	1100	10,0	68	4,0	16,0	19,0	22,0	19	8,9	258	12,9	59	50	393	28,0
96-99	1,8	1170	17,0	111	6,0	30,0	34,0	29,0	90	14,8	226	12,8	106	90	403	50,0
99-102	1,8	1150	16,0	94	6,0	28,0	31,0	31,0	70	13,6	241	13,4	100	82	373	44,0
102-105	2,0	976	6,0	27	0,5	3,0	6,0	18,0	19	4,0	274	17,6	29	18	763	6,00
105-109	1,9	1030	4,0	42	0,5	8,0	9,0	20,0	40	5,1	281	19,8	35	25	834	12,00
109-111	2,0	1120	12,0	58	4,0	16,0	22,0	25,0	60	9,3	263	11,3	63	53	365	30,00
111-114	1,7	952	3,0	28	0,5	3,0	4,0	18,0	20	3,2	269	11,7	24	15	568	5,00
114-117	1,7	979	2,0	27	0,5	4,0	7,0	20,0	20	3,8	266	15,0	30	20	634	10,00

Tabela 9: Variação do percentual de sedimentos finos, argilominerais, e concentração dos metais nos intervalos de profundidade do perfil sedimentar do médio estuário do Rio Goiana

Prof (cm)	Sed Finos	Argil	Cu	Pb	Cr	Co	Ni	Zn	Hg
0-30	81,4	30,2	34,0	30,0	104,5	17,7	37,4	91,7	59,0
30-60	56,6	22,1	23,8	24,8	87,9	13,5	26,1	65,7	46,1
60-102	67,8	28,4	31,6	32,0	108,6	18,5	33,2	90,2	63,4
102-117	25,2	5,4	6,8	20,0	53,4	9,1	17,2	45,2	26,1

Da mesma forma, comparando-se as concentrações dos metais traço analisados (Co, Cu, Cr, Ni, Zn e Pb) com estudos realizados anteriormente nessa mesma área, por Garlipp et al.(2010) no estuário superior e médio, e por Souza (2013), no estuário médio e inferior, (figura 30) em um perfil sedimentar de 40 cm, verifica-se que a variação das concentrações dos metais ao longo nos testemunhos, apresentam resultados semelhantes no estuário superior e médio nas três (3) pesquisas (tabela 10). Isso indica que a composição global dos sedimentos, não sofre significativas mudanças no alto e médio estuário, com maiores porcentagem da fração complexante (MO, argilominerais), associado a uma menor hidrodinâmica, o que favorece uma maior adsorção dos metais nos sedimentos.

Quanto mais próximo da foz (estuário inferior), verifica-se uma diminuição na concentração dos metais (SOUZA, 2013), sugerindo-se uma menor entrada de contaminantes, apesar da existência de fontes impactantes nessa área. Essa diminuição pode ser justificativa devido ao aumento do teor de carbonatos e foraminíferos bentônicos nos sedimentos dessa área do estuário como verificado por Carvalho (2014) e Oliveira (2015), que tem um baixo poder de complexação, diminuindo simultaneamente o teor de argilominerais e de MO na composição total dos sedimentos. Esta alteração, conseqüentemente, reduz a adsorção dos metais nesse compartimento, que são, portanto, disponibilizados para a plataforma, subestimando o resultado encontrado e ensejando falsas interpretações sobre a qualidade dos sedimentos. Desta forma, as menores concentrações dos metais

traço poderiam ser devido a uma fração arenosa mais pronunciada e não necessariamente a um menor influxo do contaminante.

Figura 30: Indicação dos pontos de amostragem dos testemunhos deste estudo, de Souza (2013) e Garlipp et al, (2010) no estuário do rio Goiana

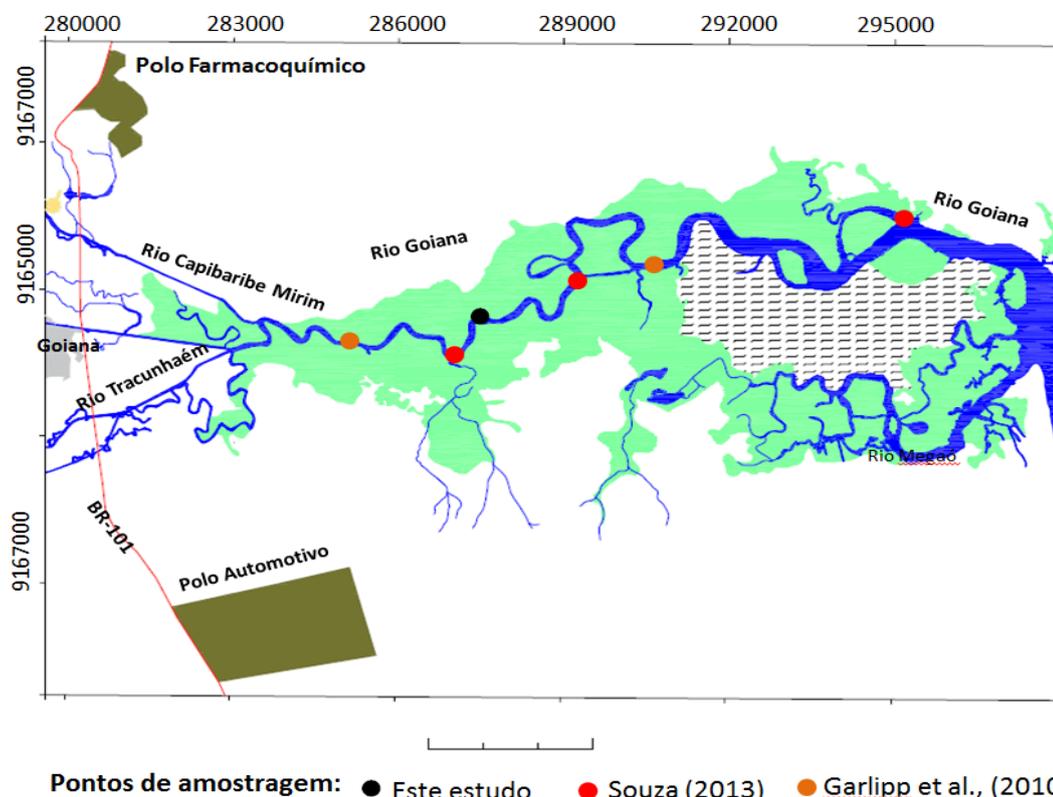


Tabela 10: Concentrações dos metais traço obtidos em diferentes pesquisas no estuário Superior, médio e Inferior do Rio Goiana - PE

Metais ($\mu\text{g-1}$)	Estuário Superior	Médio Estuário			Estuário Inferior
	Garlipp (2010)	Souza(2013)	Este Estudo	Garlipp (2010) (mais à jusante)	Souza (2013)
Co	15-19	14-20	12-20	10-14	<10
Cr	88-108	70-100	62-124	72-86	<70
Cu	30-39	26-40	17-64	22-31	<20
Ni	33-41	25-42	22-45	27-35	17-25
Pb	25-33	30-39	21-33	25-30	25-33
Zn	98-112	80-115	60-107	75-91	40-70

Uma exceção é observada para o Pb, que não teve sua concentração diminuída no estuário inferior (SOUZA, 2013), uma explicação é que, este metal tem afinidade por carbonatos, dessa forma, esta propriedade favorece a sua acumulação

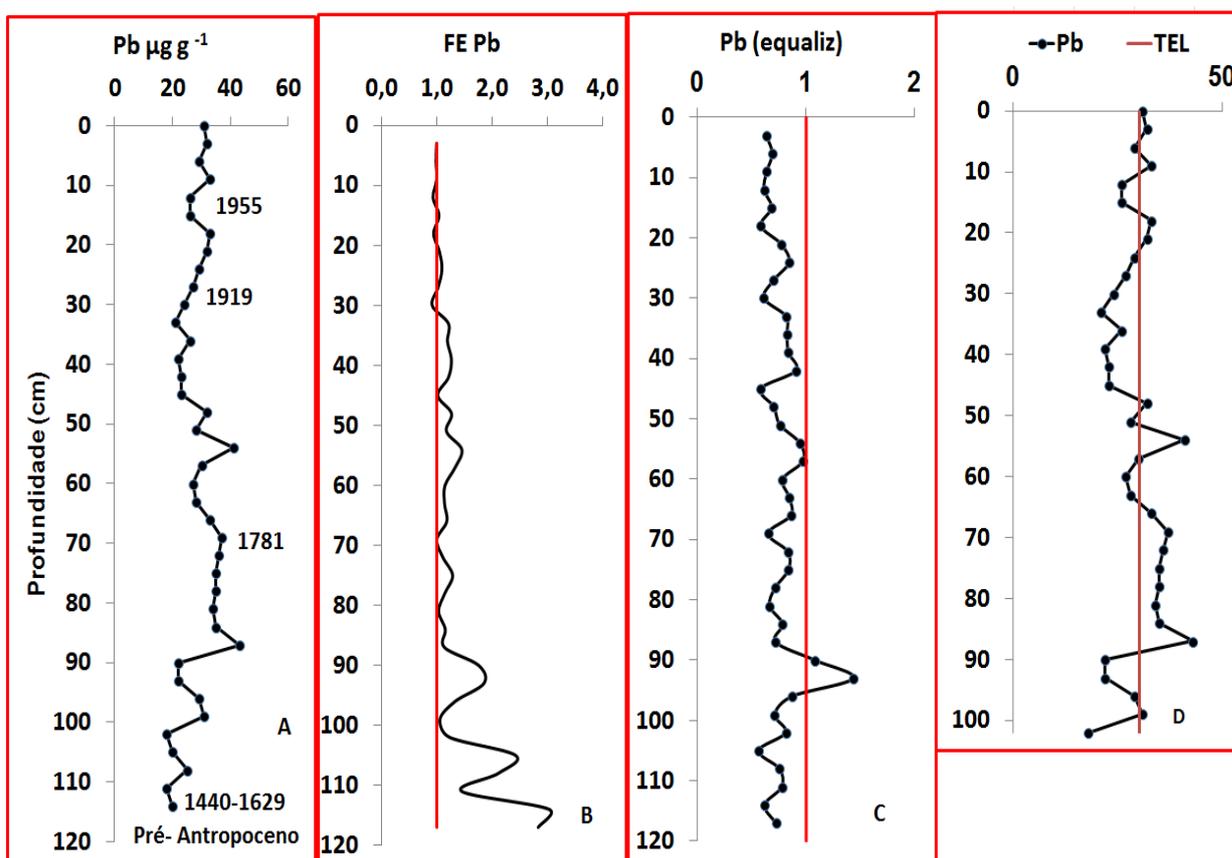
nos sedimentos do estuário inferior, rico em carbonatos, limitando a sua capacidade de ser lixiviado para as águas marinhas (LEITÃO et al., 2000)

7.5.1 Chumbo (Pb)

Nos sedimentos de perfil do Rio Goiana o Pb apresenta complexação bastante compartilhada entre argilominerais ($r = 0,69$), MO ($r = 0,43$) e óxidos/hidróxidos metálicos diversos (Fe, Ti, Mn, Mg, Zn) (Figura 28). Devido a sua correlação negativa com o S ($r = - 0,51$) pode-se considerar que este metal não está complexado na forma de sulfetos de Pb (galena).

As concentrações de Pb encontradas neste estudo, no período antropoceno, variaram de 21 a 43 $\mu\text{g g}^{-1}$, valores que estão abaixo do limiar de tolerância da USEPA, porém, eventualmente acima dos limites do TEL (CCME), indicando possibilidade de ocorrência de efeito tóxico a biota (Figura 31d).

Figura 31: Distribuição da concentração do Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (Argilomineral + hematita+ MO) (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)



Seus influxos apresentam-se pouco variáveis, apenas com duas incidências históricas anômalas (intervalo 54 - 57 cm e 84 - 87 cm) com a primeira delas sucedendo o período de distúrbios sedimentológicos na Bacia (areia/argila arenosa) entre 90 e 96 cm. Entretanto, equalizando seus teores em relação ao total das frações complexantes dos sedimentos (Figura 31b), observa-se que estes influxos foram sempre complexados nos sedimentos (valores < 1), mesmo com o presumível aumento de influxos modernos de caráter antrópico. O enriquecimento do Pb ao longo do tempo foi pequeno com valores próximos de 1, o que caracteriza pouca contribuição antrópica (figura 31c)

Parte do Pb presente nos sedimentos, principalmente no período pré-antropoceno, provavelmente é originado da mineralização de Pb - Ba que fica situada no município de Camutanga (cerca de 30 km à montante da região estudada) e ativa desde 1930 (SILVA et al., 2010), podendo ser transferido pelo rio Capibaribe-Mirim até o estuário do Rio Goiana. Outra fonte de origem do Pb, bem como do Zn, Cu, Co e Cr, são os produtos utilizados para extração e correção do solo para o cultivo da cana-de-açúcar na região (RAMALHO et al., 1999).

Sais de Pb também são utilizados na constituição de pigmentos do setor gráfico e corantes da indústria têxtil, e certamente foram bastantes utilizados nas gráficas existentes no município entre 1824 até 1956, bem como, nos corantes da indústria têxtil que permaneceu em atividade no município de 1894 até 1950. Provavelmente, estes influxos não resultaram em registros graves de poluição no sistema hídrico, devido a diluição no volume fluvial corrente.

A tendência de aumento da concentração de Pb verificada a partir do início do século XX, pode está relacionada ao aumento de veículos na região, pois, embora as emissões de Pb tenham diminuído muito com a eliminação progressiva de Pb tetraetila como aditivo de combustível (a partir de 1970), este metal ainda está presente em outros componentes dos veículos, como pastilhas de freio e pneus (LEITÃO et al., 2000; ZANELLO et al., 2015).

O Pb originado do tráfego rodoviário pode chegar aos sedimentos após um evento de precipitação, por meio das águas de escoamento superficial e/ou da deposição atmosférica. Entre 20% a 60% do Pb lançado na atmosfera pelos automóveis, são depositados próximo à fonte de emissão, como comprovado por

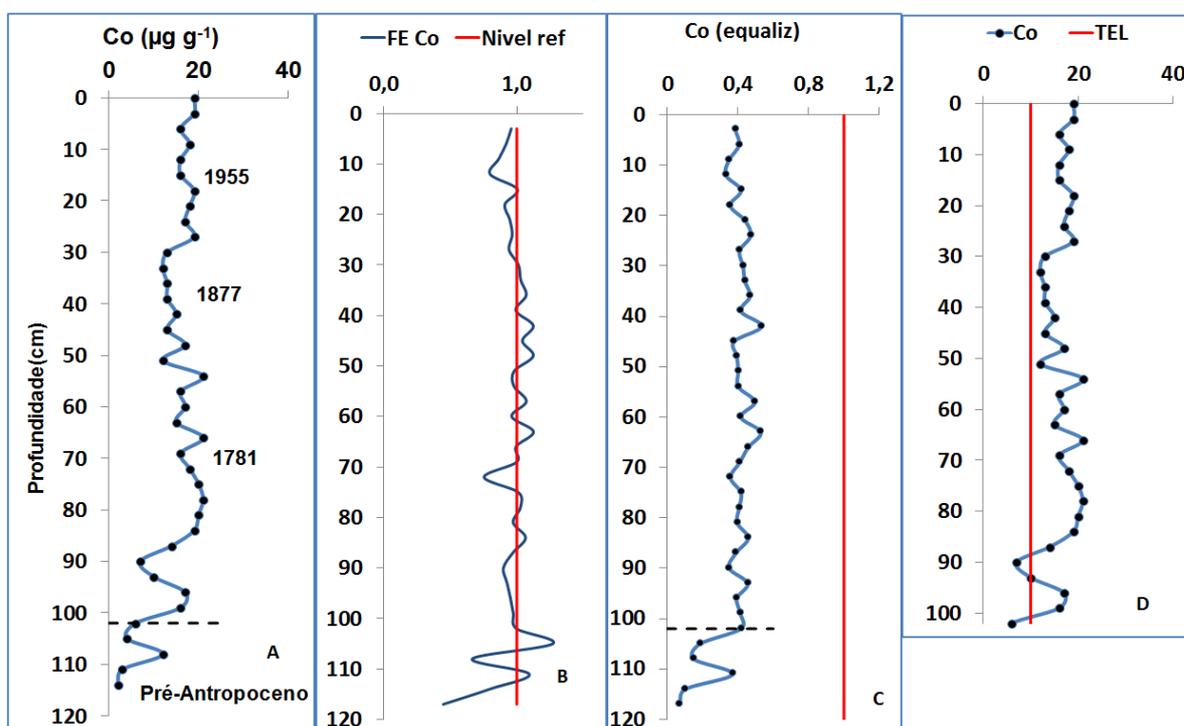
Broska et al. (2010) que verificaram altos teores deste metal na vegetação e no solo, principalmente os argilo-siltosos, ao longo das rodovias de tráfego intenso.

7.5.2 Cobalto (Co)

As concentrações de Cobalto no testemunho estuarino do Rio Goiana ficaram próximas a $16 \mu\text{g g}^{-1}$, variando pouco ao longo do tempo (Figura 31a). Suas concentrações no sistema hídrico são absorvidas por frações complexantes deste sistema: argilominerais ($r = 0,82$) e óxidos/hidróxidos de metais diversos: Fe, Ti, V, Mg, Sc, V (rever covariâncias na figura 28). Estas combinações fazem com que este metal não sofra extensa migração aquosa (BARAŁKIEWICZ; SIEPAK, 1999), sendo depositados nos sedimentos.

Embora seus valores absolutos se apresentem acima do limiar de tolerância do CCME (TEL) (Figura 32d), indicando possíveis efeitos tóxicos para a biota, a equalização demonstra que estas concentrações vêm sendo complexados no ambiente sedimentar (valores > 1) (Figura 32c).

Figura 32: Distribuição da concentração do Co ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a); Fator de Enriquecimento (b) concentração equalizada nas frações complexantes (Argilomineral+ hematita+ MO)(c); e nível de toxicidade (d)



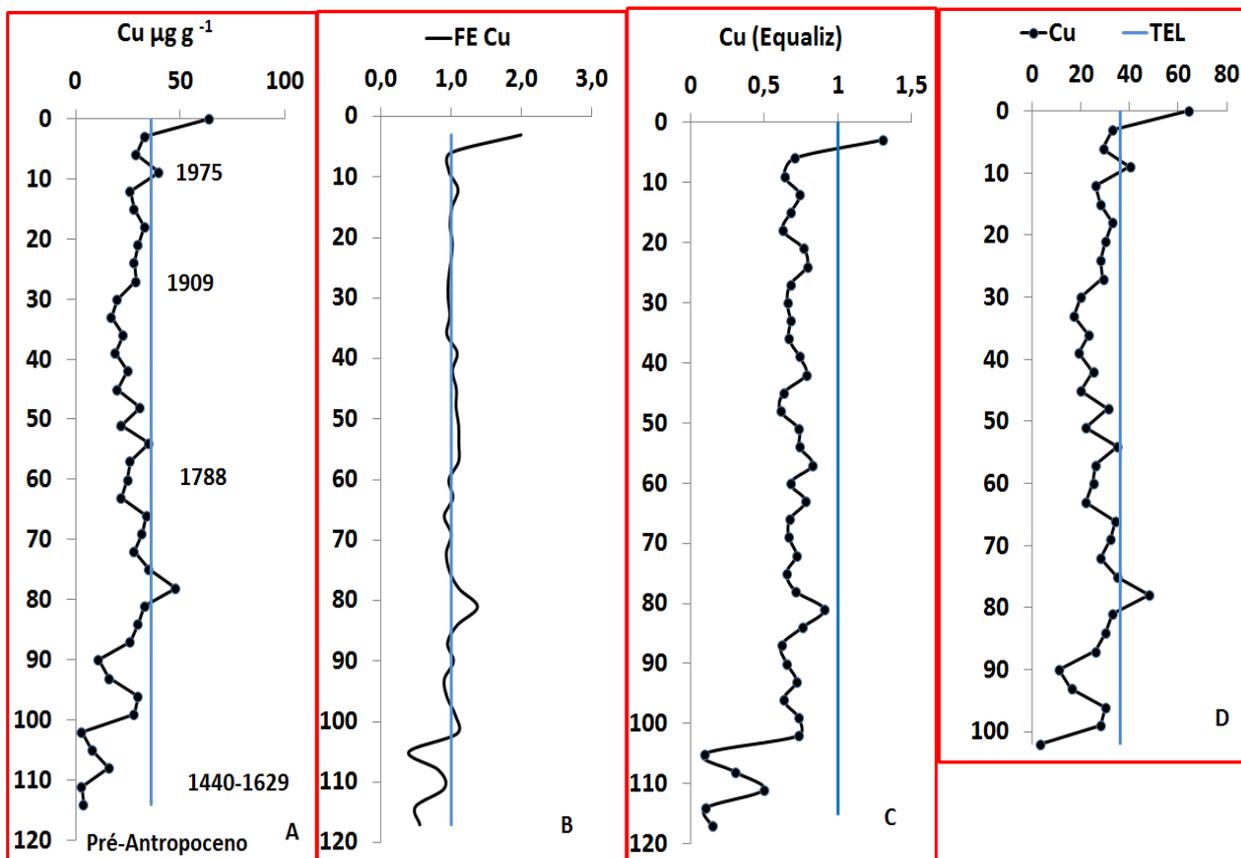
Apesar deste metal ser utilizado nos insumos para cultivo da cana, bem como, nos corantes de cor azul da indústria de papel (atividade iniciada no município no final do século XX), o seu fator de enriquecimento, não foi expressivo ao longo do tempo (< 1), sugerindo que suas origens são predominantemente litogênicas (Figura 32b). Dessa forma, o FE, assim como o TEL, são ferramentas que devem ser utilizadas em conjunto com outros fatores (eg. Equalização), a fim de fornecer uma melhor avaliação da evolução dos metais nos sedimentos.

7.5.3 Cobre (Cu)

Os resultados das amostras do perfil do rio Goiana mostram compartilhamentos das concentrações de cobre com a MO ($r = 0,71$), argilominerais ($r = 0,76$) e óxidos/hidróxidos de metais diversos: Fe, Ti, V, Mg, Sc, V, Ni (rever figura 28). Com efeito, primariamente, o cobre tem tendência a ser complexado pela MO, mas também, pode se associar com óxidos/hidróxidos de Fe-Mn, ou, quando em estado iônico, ser adsorvido na superfície de argilominerais. Suas concentrações no perfil variaram de 11 a 64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (período Antropoceno), permanecendo quase sempre abaixo do limiar crítico preconizado pelo USEPA/CCME (Figura 33d), exceto no horizonte (75-78 cm) e na tendência crescente que se verifica desde as últimas décadas da atualidade.

A equalização demonstra que nos tempos modernos, os influxos de Cu vêm aumentando mais do que a capacidade complexante do ambiente aquático (> 1) (Figura 33b). Por ser um metal de ampla utilização na vida moderna, o aumento da concentração está ligado, sobretudo, a acréscimos nos influxos antrópicos, o que é demonstrado pelo fator de enriquecimento (Figura 33c).

Figura 33: Distribuição da concentração do Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a), Fator de Enriquecimento (b) concentração equalizada nas frações complexantes (c), e nível de toxicidade (d)



O Cu pode ser liberado para o ambiente por incêndios florestais, queima de carvão, excrementos de animais e humanos (AZEVEDO; CHASIN, 2003), o que pode explicar as concentrações desse metal obtidas no perfil sedimentar antes do período industrial. Presença de Cu também é verificada em tintas com biocidas, utilizadas para evitar incrustações nos cascos das embarcações, sendo, dessa forma, liberado para as águas portuárias e posterior acumulação nos sedimentos (VALKIRS et al., 2003).

O cobre faz parte da formulação de ração utilizado na carcinicultura, prática existente em nove fazendas ao longo desse estuário, bem como, sua presença é comum em resíduos de cana-de-açúcar (CORBI; STRIXINO, 2006). Seus registros nos sedimentos estuarinos também tem origem nos esgotos domésticos e industriais (corantes) ou ainda por lixiviação pluvial de produtos agrícolas. Outro fator

contribuinte para o aumento do Cu nas ultimas décadas, é o aumento do trafego rodoviário no município, uma vez que estudos comprovaram altas concentrações de metais traço (Cu, Cr, Pb e Zn) em solos adjacentes das rodovias (DIAMANTINO et al., 2004; BROSKA et al., 2010).

Zanello et al. (2015) verificaram uma correlação de Cu e Pb em solos próximos a locais de desaceleração de automóveis (pedágio, postos policias, declives de pistas), confirmando que estes metais além de estarem presentes nos gases de escapes de veículos, são oriundos do desgaste do asfalto, de pneus e freios, bem como, do sistema de frenagem e embreagem.

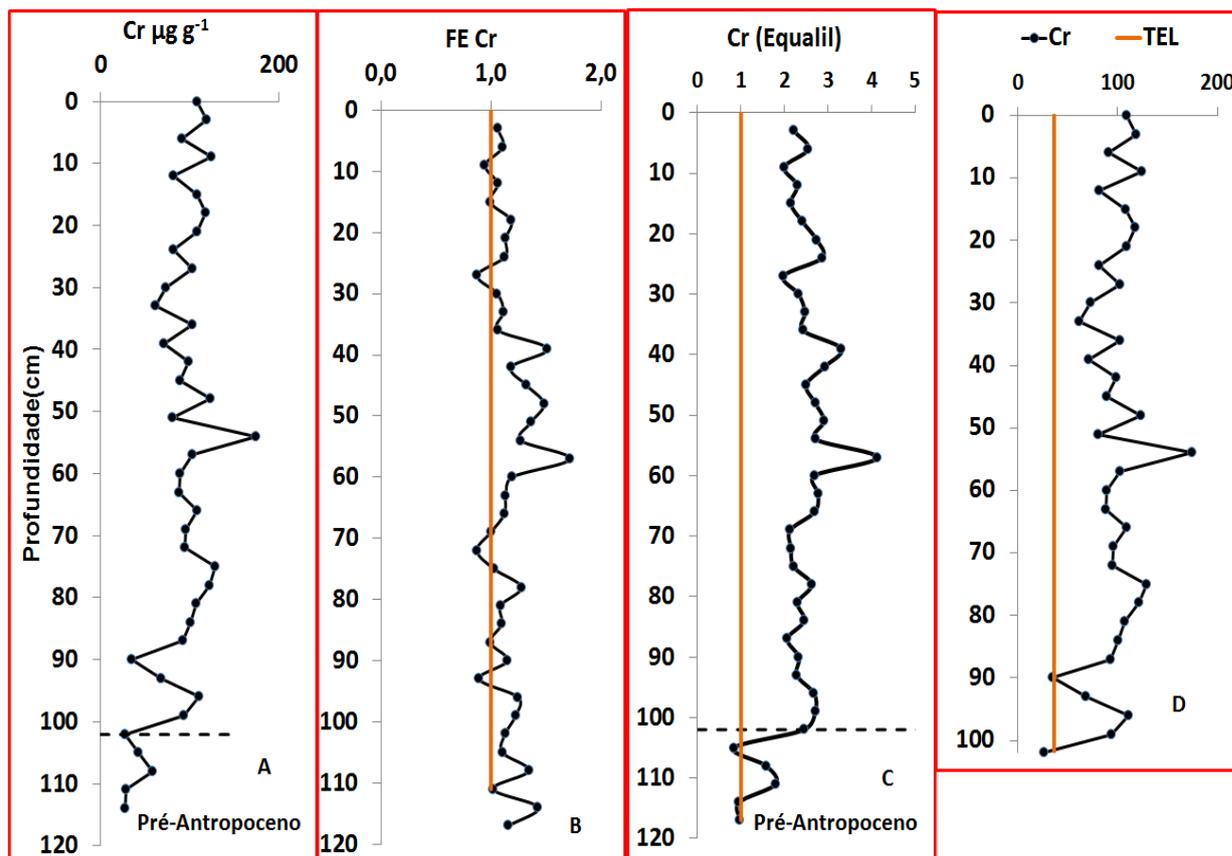
A atuação combinada de todas estas probabilidades explica suficientemente o crescimento das concentrações de Cu nos tempos mais modernos. Trata-se de uma influência antropica presente sempre que há distritos industriais, concentrações urbanas e, no caso da costa de Pernambuco, cultivos intensivos de cana-de-açúcar.

7.5. 4 Cromo (Cr)

No perfil sedimentar do Rio Goiana as complexações de Cr apresentam compartilhamento entre argilominerais ($r = 0,69$), MO ($r = 0,63$) e óxidos/hidróxidos de metais diversos: Fe, Ti, Co, Zn, Hg, Ni, Sc, Pb (Rever figura 28). Estes resultados corroborando com a hipótese que a matéria orgânica estuarina é um dos principais carreadores desse elemento, complexado- o nos sedimentos.

Ao longo do perfil as concentrações de Cr variaram de $100 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ e muito frequentemente ultrapassaram o limiar crítico de PEL (CCME-Canadá), indicando possíveis feitos tóxicos a biota (figura 34d). Estas concentrações elevadas podem ser consideradas como crônicas desde muito tempo e inclusive quando equalizadas, verifica-se que não vêm sendo complexadas no ambiente aquático (Figura 34b). Conseqüentemente esta contaminação, essencialmente antrópica, vem ocorrendo com disponibilidade do metal para o ecossistema. A oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} (forma tóxica do Cromo) pode ocorrer na presença dos óxidos de Mn e Fe, sob condições levemente ácidas, podendo com isso aumentar a concentração e disponibilidade do Cr^{+6} para o meio ambiente (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Figura 34: Distribuição da concentração do Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes(b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)



O registro de elevadas concentrações de Cr desde o período colonial, pode ser associado aos incêndios florestais, queima do lixo, bem como aos complexos de Cr^{+3} utilizados em curtumes (PACHECO, 2005), que é uma atividade existente no município de Goiana desde essa época, e aos corantes pré-metalizados utilizados na Indústria têxtil (GUARATI; ZANANI, 2000), e ainda, a pigmentos utilizados no setor gráfico (MAIER; CRUZ, 2014), atividade que existia no município entre 1824 a 1954.

Por outro lado, Zanello et al. (2015) encontraram concentrações de As, Cd, Cr e Sb superiores aos solos de referência, em solos de canteiro de postos de combustíveis, associando também estes metais a deposições atmosféricas das emissões veiculares.

7.5.5 Mercúrio (Hg)

Nos sedimentos do perfil sedimentar do Rio Goiana o Hg apresenta compartilhamento com argilominerais ($r = 0,82$), MO ($r = 0,84$) e óxidos/hidróxidos de metais tais como Fe-Ti-Mg-Co-Cr-Ni entre outros e exibe correlação negativa com Enxofre ($r = -0,19$) (Rever Figura 28). Estes dados não sugerem formação autigênica de sulfetos de Hg, estando este metal traço preferencialmente compartilhado entre a adsorção em argilominerais e compostos organometálicos mercuriais.

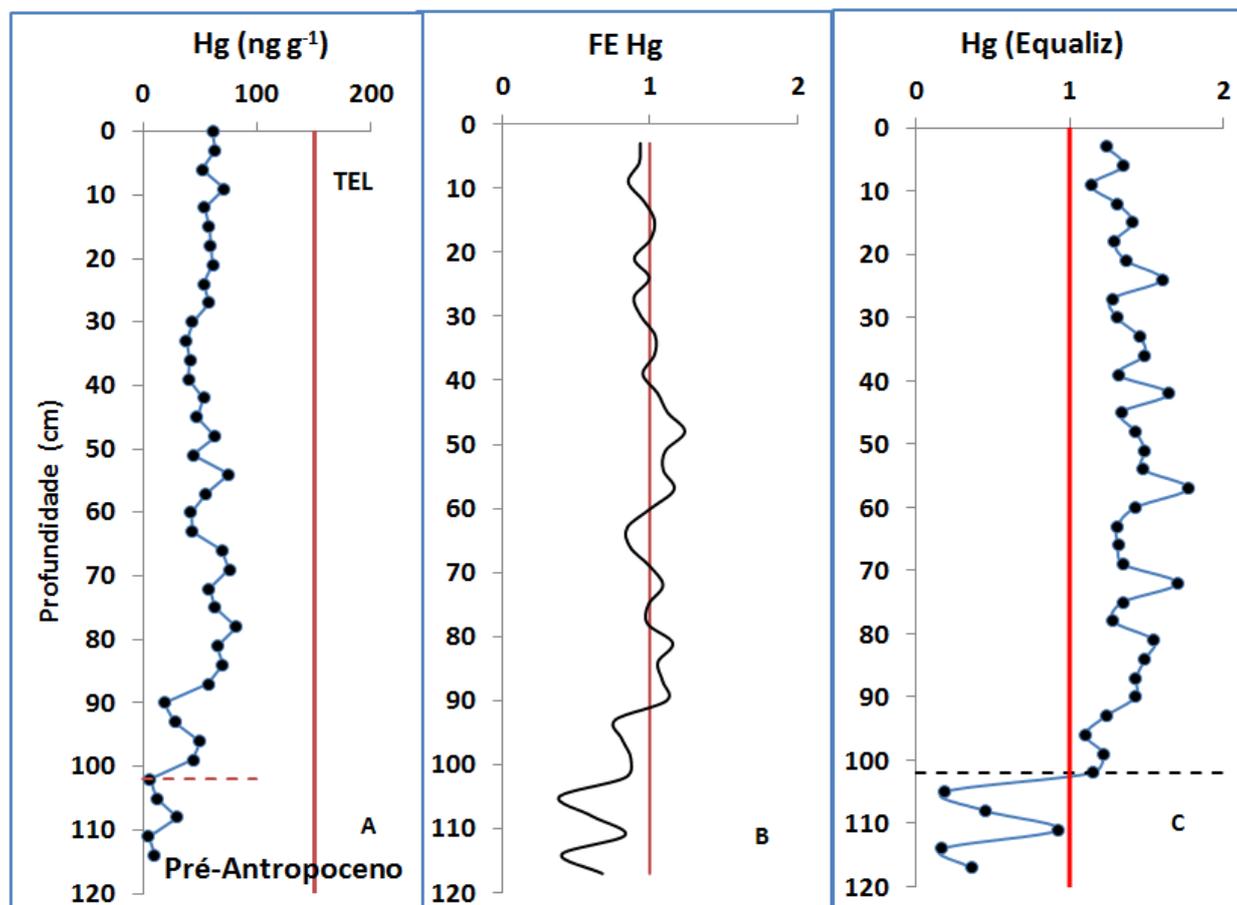
No estuário do rio Manguaba (AL), Lima et al. (2010) verificaram que o Hg estava adsorvido em argilominerais ($Al_2O_3 - Hg$; $r = 0,98$). Diferentemente, estudo realizado por Carvalho (2014) no estuário do Rio Timbó indicou que a complexação de Hg estava compartilhada entre os argilominerais ($r = 0,45$) e a MO ($r = 0,36$).

Ao longo do perfil as concentrações de Hg são poucos variáveis, em geral menor que 70 ng g^{-1} , padrão bem abaixo dos limiares de tolerância da USEPA/CCME (Figura 35a), o que indicaria a não possibilidade de causar efeitos tóxicos a biota.

Analisando o FE (figura 35b) verifica-se que não houve enriquecimento do Hg nas últimas décadas (valores < 1), o que indica que a presença do metal no meio estuarino é, sobretudo, de origem natural (litogênica, degradação de organismos mortos). Entretanto, a equalização dessas concentrações em relação ao conjunto das frações complexantes, apresenta padrão > 1 , inferindo que seus influxos não são totalmente complexados no meio aquático, desde muito tempo (Figura 35c). Em consequência, existe sempre presença de Hg bioassimilável no meio, justificando o fato de Costa et al. (2009) e Barbosa et al. (2011) terem encontrados altas concentrações de Hg em pescados nesta bacia hidrográfica.

O Hg é um metal que pode ser remobilizado dos sedimentos mais profundos e alcançar reservas subterrâneas, podendo ser complexado pela MO dissolvida, aumentando sua solubilidade e estabilidade nas águas, e favorecendo sua incorporação pela biota e exportação para águas costeiras adjacentes. Costuma ser rapidamente biomagnificado ao longo da cadeia trófica, o que pode explicar estimativas de contaminação do pescado em níveis acima dos recomendados pela OMS (MARINS et al., 1998; PARAQUETTI et al., 2004).

Figura 35: Distribuição da concentração do Hg (ng g^{-1}) ao longo do perfil sedimentar comparadas com o TEL e ERL (a), Fator de Enriquecimento (b) concentração equalizada nas frações complexantes(c)



7.5.6 Níquel (Ni)

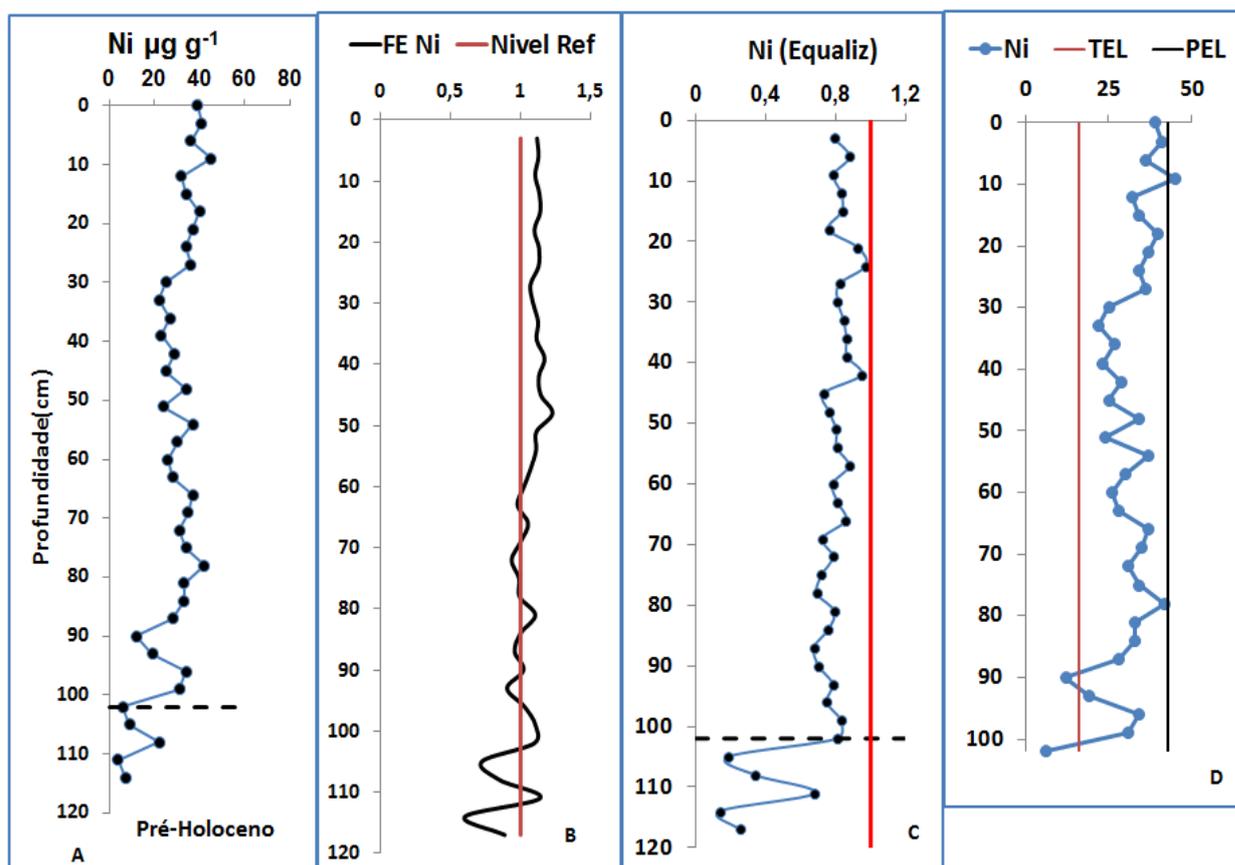
Ao longo do perfil de fundo, as concentrações de Ni mostraram-se pouco variáveis, em torno de $30 \mu\text{g g}^{-1}$, tendendo a um crescimento para $40 \mu\text{g g}^{-1}$ ao longo do século XX (Figura 36a). As concentrações de Ni variam de 5 a $45 \mu\text{g g}^{-1}$ situando-se praticamente todo o período estudado acima do nível mínimo aceitável pela USEPA e CCME (Figura 36d) e em dois pontos alcançando o nível máximo PEL do CCME (horizonte 75 – 78cm e 6 - 9cm). O que sugere causas geogênicas e antrópicas. A complexação deste metal traço (MT) é compartilhada por argilominerais ($r = 0,87$), MO ($r = 0,78$) e inclusive com óxidos/hidróxidos de metais diversos (Co, Cu, Zn, V, Cr, Ti, Fe, etc). Neste último caso, especialmente no século XX, esta agregação de metais de diversas filiações petrogenéticas seria explicada

pela acumulação de respectivos produtos industriais em lixões urbanos (caso da cidade de Goiana).

O Ni é utilizado em ligas metalúrgicas como agente antioxidante, na confecção de pilhas e em artefatos metálicos diversos. Pode-se considerar como um metal de largo uso e sobretudo integrante do desenvolvimento industrial histórico. Suas boas correlações ao longo do perfil com Fe_2O_3 ($r = 0,95$), com P_2O_5 ($r = 0,91$), Zn ($r = 0,93$) e Hg ($r = 0,84$), e seu crescimento no último século (0 – 30 cm) reforçam a hipótese de que parte dos aportes deste metal está vinculado a resíduos urbanos e industriais insuficientemente tratados.

Da mesma forma, a pesquisa realizada por Poletto e Cardoso (2012), detectaram altas concentrações de Ni e Zn (acima dos valores de background) em sedimentos urbanos de 30 cidades do Rio grande do Sul, evidenciando a origem desse metal a partir das atividades antrópicas em áreas urbanas.

Figura 36: Distribuição da concentração do Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)



O enriquecimento crescente do Ni (>1) a partir do século XX indica que está ocorrendo um maior influxo deste metal no estuário do rio Goiana (figura 36c). Concentrações elevadas de Ni e Cr desde as camadas mais profundas, também foram encontradas por Garlipp et al., (2010), que segundo os autores tem provável fonte geogênica, em razão do afloramento de rochas metamáficas e metaultramáficas que ocorrem na região por onde passa o rio Sirigi (cerca de 4km a montante da cidade de Goiana), que é um dos principais afluentes do Rio Goiana. Entretanto, não pode ser negligenciada a contribuição dos efluentes da indústria têxtil (1894 a 1950), bem como, dos efluentes da indústria de papel (desde 1973), situada em domínios do rio Capibaribe-Mirim, principal formador do Rio Goiana, por estar presente em corantes (Azul ingrain) utilizado durante o processo de tingimento.

Porém, através da equalização (Figura 36b) pode-se verificar que estas concentrações, apesar de crescente, ainda estão complexadas no ambiente estuarino, não estando, portanto, disponíveis para o ambiente.

7.5.7 Zinco (Zn)

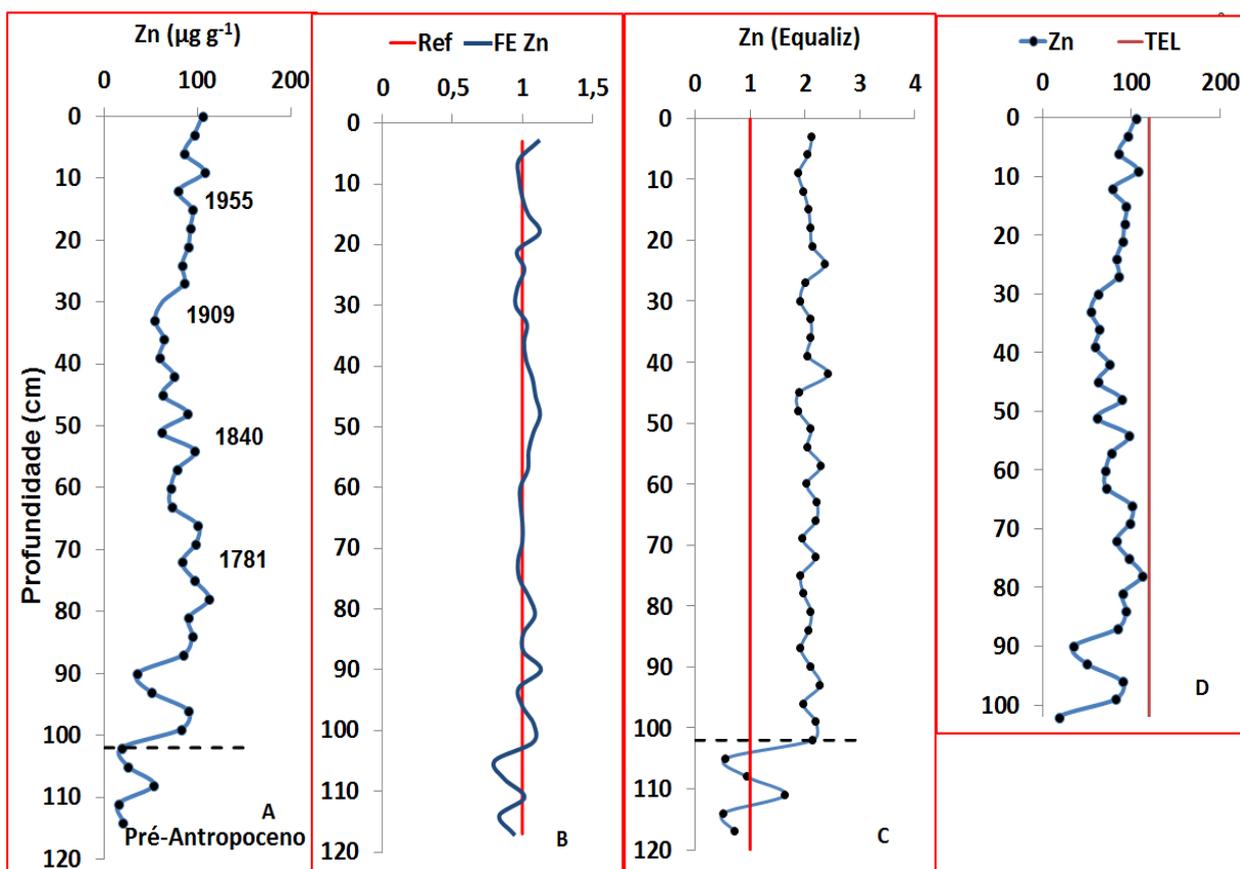
Ao longo do perfil de fundo as concentrações de Zn variam de 50 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 37a), com valores abaixo do nível mínimo estabelecidos pela USEPA e CCME (Figura 37d), não apresentando possíveis efeitos tóxicos a biota. Sua complexação nos sedimentos estudados é fortemente controlada pelos argilominerais ($r = 0,92$), óxidos/hidróxidos de metais diversos (Fe-Ti – Ni – Co-V) e mais subordinadamente por MO ($r = 0,81$). A correlação Zn – S é negativa ($r = -0,14$) e, como no caso do mercúrio, não indica a possibilidade de formação *in situ* de sulfetos complexantes para este metal traço.

O fator de Enriquecimento (FE) do Zn apresenta um leve aumento nos últimos anos, inferindo aumento de influência antrópica (Figura 37b) e deve estar associado à queima da palha da cana-de-açúcar, que é muito praticada na região, antes da colheita.

Outra fonte de zinco são as emissões veiculares, uma vez que este metal se constitui um forte contaminante da combustão do álcool, visto ser empregado nos processos bioquímicos de produção do etanol. A contaminação deste metal pode ocorrer, adicionalmente, nas etapas de transporte e armazenamento do álcool

(OLIVEIRA et al., 2002). Isso foi comprovado por Diamantino et al.,(2004) e Figueiredo et al.,(2005), que obtiveram concentrações altas de Zn em amostras de solos localizadas próximos a rodovias e por Silva et al., (2007) que relacionaram o Zn, também, ao uso de óleos lubrificantes e ao desgaste dos freios e pneus dos veículos.

Figura 37: Distribuição da concentração do Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) ao longo do perfil sedimentar (a), concentração equalizada nas frações complexantes (b), Fator de Enriquecimento (c) e nível de toxicidade (d)



A equalização das concentrações de Zn (Figura 37c) com valores frequentemente entre 2 a 2,5, desde os últimos séculos, indica que grande parte deste MT está em estado de disponibilidade no meio aquático. Nas últimas décadas, em particular, esta tendência vem se acentuando, devido ao aumento de influxo deste metal no estuário, decorrente do crescimento industrial e populacional no município.

7.6 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Os resultados dos HPAs no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana estão apresentados na tabela 11 e são abordados e discutidos relativamente quanto ao somatório dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA, aos HPAs individuais, quanto à toxicidade e as razões diagnósticas dos isômeros.

7.6.1 Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

O somatório dos 16HPAs (Σ HPAs) analisados e considerados prioritários pela USEPA variou de 72,15 a 742,4 ng g⁻¹ (tabela 11 e figura 38) ao longo do perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana. As menores concentrações são encontradas na base do testemunho (102 a 78 cm), que variaram de 72,15 a 147,2 ng g⁻¹. Este intervalo compreende a transição do século XVII para século XVIII, até aproximadamente o ano de 1770 AP e corresponde a um período de pouca influência antrópica, mesmo com registros de cultivo da cana-de açúcar no município, nessa época.

A partir de 75 cm o Σ HPAs aumenta até próximo a superfície (18 cm), com valores entre 262,1 a 742,4 ng g⁻¹. Estes seguimentos correspondem ao período entre 1788 e 1955 AP, onde ocorreram grandes secas na região nos anos 1788 - 1790; 1844 - 1845; 1877 - 1879 e 1919 (ANDRADE, 1986) o que propicia os incêndios florestais com consequente deposição atmosférica de HPAs.

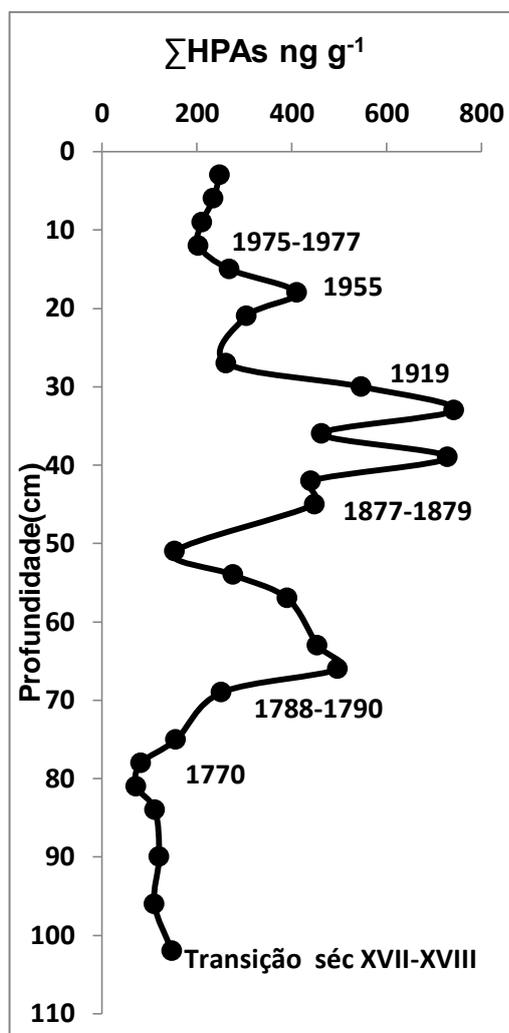
Também esse período foi de intenso cultivo de cana de açúcar na região, no qual se registrou mais de 150 engenhos ao longo bacia do Rio Goiana, e, entre o final do século XIX e 1950, mais de 20 usinas de açúcar (ANDRADE, 1989). Estas atividades resultam em frequentes queimas da palha para colheita da cana; uso do carvão mineral nas máquinas à vapor e aumento da população, com a elevação da vila em cidade (1840). Coincide também, com o surgimento dos automóveis, uso da gasolina como combustível, instalação das primeiras tipografias (1824) e fábrica de tecidos (1894), aumentando dessa forma, o influxo de efluentes para o estuário. Nos 15 cm superiores (1966 – 2013 AP) a concentração de HPAs diminui um pouco, porém não retorna aos valores da base do testemunho (concentrações pré-industriais) apresentando valores entre 226,8 a 298,9 ng g⁻¹.

Tabela 11: Concentração de HPAs (ng g-1 peso seco) no testemunho de sedimento do Estuário do Rio Goiana

	0-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	24-27	27-30	30-33	33-36	36-39	39-42	42-45	48-51	51-54	54-57	60-63	63-66	66-69	72-75	75-78	78-81	81-84	87-90	93-96	99-102	TEL	PEL
Naftaleno	19,5	18,2	10,0	33,8	19,7	21,5	11,0	10,7	56,7	63,7	43,0	90,8	6,70	6,9	15,9	6,5	22,1	47,3	41,4	15,4	12,8	ND	1,3	14,85	6,17	150	16,49	34,6	391
Acenaftileno	6,7	6,8	5,8	5,2	7,9	6,5	8,1	4,8	13,6	20,4	10,9	18,3	15,06	8,3	4,8	4,7	10,3	10,8	15,3	5,7	2,9	<LQ	1,6	1,86	1,48	1,54	2,49	5,87	128
Acenafteno	1,6	1,5	1,8	1,4	1,9	1,7	2,7	1,1	3,4	4,5	3,8	5,7	4,85	2,9	1,2	2,2	4,6	5,2	7,1	3,0	1,8	ND	1,1	1,40	1,37	1,16	1,90	6,71	88,9
Fluoreno	4,8	5,3	4,7	4,1	5,0	4,4	7,2	4,7	9,3	15,0	8,5	12,9	9,29	7,9	3,8	5,1	10,9	8,3	11,5	5,9	3,2	25,5	1,8	2,42	2,01	2,24	2,92	21,2	144
Fenantreno	50,8	45,4	37,5	45,3	43,2	68,6	54,7	38,4	87,1	114,5	68,4	111,9	83,31	73,0	24,0	40,1	73,5	71,5	79,6	39,9	21,2	6,7	13,5	18,72	16,30	19,54	25,64	86,7	544
Antraceno	4,8	4,9	4,5	3,6	6,7	8,4	6,9	4,8	11,7	16,6	10,2	15,1	9,88	10,7	3,8	5,8	10,3	11,2	13,1	8,9	4,0	0,7	1,7	3,23	1,52	2,26	3,66	46,9	245
Fluoranteno	36,0	36,8	35,2	31,5	50,6	75,5	57,4	53,7	91,8	127,6	77,7	129,3	71,45	91,4	20,0	48,6	66,4	80,0	88,9	45,5	24,6	15,5	11,0	14,45	19,14	23,89	26,95	113	1494
Pireno	39,1	38,6	35,2	34,9	47,1	76,7	55,9	46,0	90,4	128,3	78,8	133,7	72,79	90,6	28,0	49,1	74,8	87,4	96,7	55,9	19,1	14,7	14,1	15,30	17,12	25,69	29,31	153	1398
Benzo[a]antraceno	6,8	6,4	6,4	4,7	12,7	13,3	10,8	9,9	20,1	27,4	17,9	24,5	17,50	17,9	6,5	13,2	17,5	15,5	20,0	10,2	9,7	2,9	5,1	5,79	7,07	4,62	5,70	74,8	693
Criseno	10,9	10,1	9,6	8,6	19,9	18,8	16,1	13,8	28,1	36,5	23,7	34,5	30,01	25,7	9,6	16,5	22,0	20,4	26,7	11,6	10,6	4,0	5,4	8,14	7,54	6,45	7,69	108	846
Benzo[b]fluoranteno	14,4	11,1	13,3	11,8	12,8	20,5	28,2	17,3	31,2	40,8	27,2	32,9	50,70	26,0	5,5	18,9	19,2	20,3	22,3	9,6	15,5	2,6	5,4	6,65	13,48	6,51	5,99		
Benzo[k]fluoranteno	9,2	9,0	8,5	6,2	11,3	17,0	12,4	12,2	22,5	31,2	19,7	28,6	15,12	17,4	4,9	16,8	14,4	13,1	18,3	7,9	3,3	2,6	4,2	4,05	5,46	3,83	5,24		
Benzo[a]pireno	10,8	10,3	10,0	4,2	11,5	20,4	11,5	14,0	26,0	38,0	24,1	30,9	19,90	22,6	4,7	20,7	17,3	20,7	22,6	12,1	11,8	2,7	ND	5,22	10,27	2,93	3,45	88,8	763
Indeno[1,2,3-cd]pireno	13,8	13,1	12,3	3,1	7,7	25,4	8,6	13,8	24,5	33,9	21,2	24,6	14,03	19,6	9,2	12,8	11,3	14,6	13,2	7,8	7,1	1,7	2,8	3,88	4,70	3,36	3,78		
Dibenzo[a,h]antraceno	1,7	1,6	1,5	0,7	1,1	2,5	1,0	1,5	2,3	2,8	1,9	1,9	0,00	1,8	1,2	1,8	1,7	2,1	1,0	1,4	1,3	0,8	0,9	1,08	0,89	0,79	0,84	6,22	135
Benzo[ghi]perileno	17,2	15,8	14,9	4,4	9,5	29,2	11,9	15,5	28,5	41,2	26,0	33,2	20,47	25,4	10,5	13,6	14,4	26,1	19,6	11,5	7,5	1,9	2,9	4,61	5,71	4,08	5,13		
∑ HPAs	247,9	234,9	211,2	203,4	268,6	410,7	304,3	262,1	547,2	742,4	463,0	728,8	441,1	448,2	153,6	276,5	390,6	454,3	497,5	252,1	156,2	82,3	72,5	111,6	120,2	110,4	147,2		
∑ HPAs BMM	88,1	82,1	64,3	93,4	84,4	111,2	90,6	64,5	181,8	234,7	144,7	254,7	129,1	109,7	53,5	64,4	131,7	154,2	168,1	78,7	45,9	32,9	20,9	42,5	28,8	28,2	53,1		
∑ HPAs AMM	159,8	152,8	146,9	110,0	184,1	299,5	213,7	197,6	365,4	507,7	318,3	474,1	312,0	338,5	100,2	212,1	258,9	300,0	329,4	173,4	110,3	49,4	51,6	69,2	91,4	82,2	94,1		

ND=Não detectado; LQ=Limite de Quantificação; BMM=Baixa Massa Molecular; AMM=Alta Massa Molecular

Figura 38: Concentração de HPAs Totais no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana



Não existe um consenso a respeito da classificação de contaminação dos sedimentos por HPAs, porém, considera-se que sedimentos com concentrações de Σ HPAs, entre 0 - 100 ng g⁻¹, são considerados levemente contaminados e Σ HPAs entre 100 - 1000 ng g⁻¹ são classificados como moderadamente contaminado (BAUMARD et al., 1998). Dessa forma, de acordo com os valores encontrados, os sedimentos do perfil estudado do estuário do Rio Goiana, podem ser classificados como moderadamente contaminados.

As concentrações totais de HPAs ao longo de todo o testemunho do Rio Goiana apresentaram o mesmo intervalo de valores, quando comparados com estudos realizados em locais considerados moderadamente poluídos, tais como a Lagoa Venice, Itália (FRIGNANI et al., 2003) que apresentou concentrações de HPAs nos sedimentos entre 66 - 734 ng g⁻¹, bem como, quando comparados com

estuários da mesma região do Brasil, como no caso do estuário de Suape-PE, onde Lemos (2013) obteve valores entre 4,25 e 888,42 ng g⁻¹, e do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe-PE (MACIEL et al. 2015), que encontraram concentrações Σ 16HPAs entre 108 ng g⁻¹ a 497,6 ng g⁻¹, nos sedimentos superficiais, classificando-os como moderadamente contaminados. Os sedimentos do Canal de Santa Cruz-PE foram classificados por Santos (2015) entre pouco contaminados até altamente contaminados (>1000 ng g⁻¹), que encontrou Σ 16HPAs entre 4,57 a 1.348,44 ng g⁻¹,

Altas concentrações de HPAs também foram encontradas por Martins et al.(2011) em 3 testemunhos do estuário de Santos-SP com concentrações de HPAs variando entre < 60 ng g⁻¹ a 7.550 ng g⁻¹, de 1500 a 3670 ng g⁻¹ e 1780 a 8680 ng g⁻¹, respectivamente. Sendo verificado um grande aumento nas concentrações dos contaminantes a partir do ano de 1963.

Diferente da tendência deste estudo (diminuição do Σ HPAs nas últimas décadas), Zhang et al., (2016) obtiveram concentrações para Σ HPAs variando de 17,37 ng g⁻¹ (na base) a 839,55 ng g⁻¹ (no topo) em um testemunho de 200 cm no Reservatório Shilianghe-China. Os autores relacionaram este crescimento nas últimas décadas, com o crescimento econômico da China a partir de 1978, e consequente crescimento da urbanização e industrialização, refletindo no aumento da procura de energia a partir de combustíveis fósseis e carvão. Nesse estudo, as concentrações de HPAs totais diminuíram apenas a partir do ano 2000 para o presente, como reflexo das restrições legais e melhorias na tecnologia de processamentos de resíduos. Estes resultados inferem, portanto, que os sedimentos conseguiram registrar, em termos de HPAs, as ações impactantes ocorridas na região.

Stout et al. (2002) citam que o tipo de partícula contida nos sedimentos é importante para prever o comportamento dos HPAs no ambiente, pois, quando associados com as partículas de sedimento (areia, silte e argila) apresentam maior mobilidade que quando comparados aos HPAs associados com partículas orgânicas. O teor de carbono orgânico no sedimento também é um parâmetro importante, pois, geralmente, quanto maior o teor de carbono orgânico nos sedimentos, mais forte é a afinidade dos HPAs por este compartimento. Outro parâmetro importante é a granulometria dos sedimentos, uma vez que os sedimentos finos, que possuem uma superfície de adsorção mais elevada, tendem a

apresentar uma maior afinidade pelos HPAs, principalmente os de maior massa molecular, que os sedimentos de maior granulação.

Neste estudo, as concentrações de HPAs apresentaram correlação positiva e significativa com os sedimentos finos ($r=0,91$), evidenciando a influência destes sedimentos na incorporação desses compostos. O Σ HPAs não apresentou correlação com a MO ($r=0,05$) e com o COT ($r=0,09$). Entretanto, estudos realizados por Talley et al. (2002) e Ghosh; Hawthorne (2010), demonstraram que os HPAs podem apresentar uma maior afinidade com partículas do tipo “fuligem”, com origem na queima de carvão, madeira e outros combustíveis, do que uma afinidade determinada pelo tamanho do grão ou carbono orgânico

Em relação ao número de anéis, verificou-se a predominância de HPAs com 4, 5 e 6 anéis, que possuem massa molecular mais elevada (AMM são definidos como HPAs MM 202 a 278 g mol^{-1}) em relação aos HPAs que possuem 2-3 anéis e que possuem menor massa molecular (BMM são definidos como HPAs MM 128 a 178 g mol^{-1}) (figura 39, tabela 11). A porcentagem dos compostos com alta massa molecular (AMM) ficou entre 57 a 86,5% ao longo do perfil sedimentar, enquanto que os compostos de baixa massa molecular (BMM) representam de 13,4% a 42,8% do total de HPAs.

Embora HPAs de baixa massa molecular também sejam formados em processos de combustão, a predominância dos HPAs de alta massa molecular (AMM, 4-6 anéis) é relacionada a processos de pirólise (Yunker et al., 2002). Essa predominância é justificada, uma vez que, o processo de queima é muito comum no município desde a época da colonização, e ainda hoje ocorre de forma corriqueira nas áreas urbanas e rurais, dentro das residências, nos motores de automóveis, embarcações, etc. Os HPAs gerados nesse processo ficam associados a partículas de fuligem e podem ter alta persistência no ambiente, sendo bastante resistentes à degradação (READMAN et al., 2002). Além disto, os HPAs de baixa massa molecular (2-3 anéis) são preferencialmente encontrados em fase gasosa, enquanto que os HPAs de maior massa molecular (4-6 anéis) são encontrados adsorvidos na superfície de partículas suspensas, tendendo a sedimentar mais próximo da fonte de origem (BUDZINSKI et al., 1997).

Outro fator que contribui para o predomínio de HPAs de AMM é a diminuição da solubilidade dos HPAs com o aumento do número de anéis aromáticos, fazendo

com que os HPAs de 4 - 6 anéis, menos solúveis, tendam a precipitar nos sedimentos.

As concentrações dos HPAs de AMM no testemunho do Rio Goiana da base até 78 cm apresentam características naturais (comportamento constante), refletindo o background da região e sugerindo eventos de queimadas naturais. No intervalo entre 75 cm e 18 cm as concentrações dos HPAs pesados aumentaram, variando de 110 a 508 ng g⁻¹ e diminuíram para valores entre 110 à 184 ng g⁻¹, no intervalo de 18 cm até a topo do testemunho.

O pronunciado predomínio de HPAs pesados no intervalo de 75 cm a 18 cm que corresponde ao período de 1780 até 1950 torna-se coerente, pois, sugere aportes de compostos pirolíticos derivados da combustão da biomassa, intensificado pelo desmatamento de áreas florestais para cultivo de cana-de-açúcar na região, nesse período. Consequentemente, essas atividades contribuem para um maior número de queimadas nos canaviais.

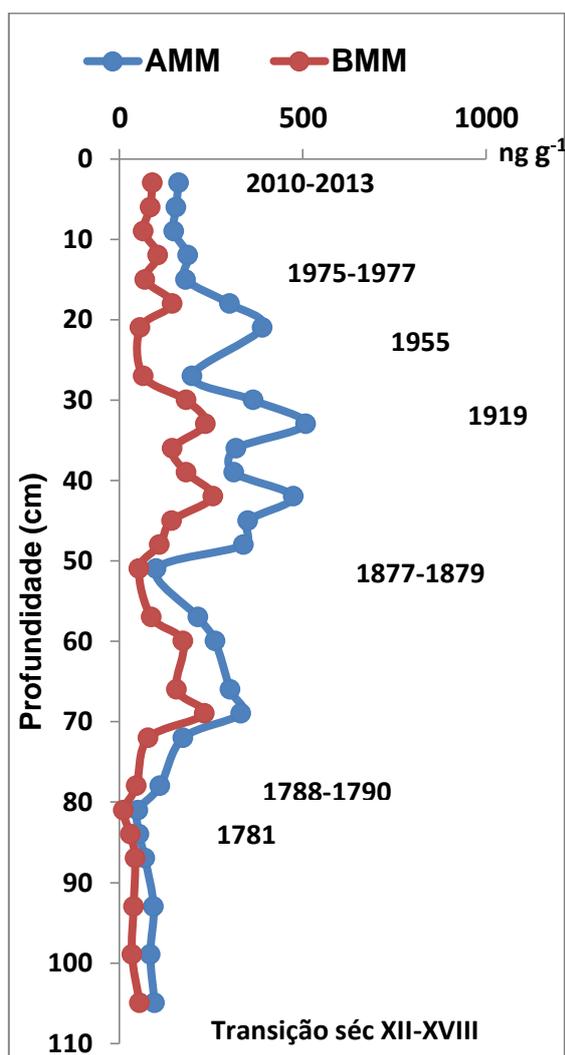
Nesse período, ocorreu, também, o surgimento das locomotivas e navios à vapor, para transporte da cana e mercadorias para Recife e outros estados do Brasil, que usavam carvão mineral como combustível. Posteriormente, houve o surgimento das usinas de açúcar, com o uso intenso de óleo diesel e queima do bagaço da cana; o início e intensificação do uso da gasolina em substituição ao carvão e querosene, e o surgimento dos automóveis de pequenos e grandes portes.

No entanto, os desenvolvimentos mais pronunciados na região após a década de 1970, como a intensificação do tráfego de veículos e barcos de pesca no Rio Goiana, devido ao aumento populacional e econômico da região; a construção da Rodovia BR 101, que liga o município ao Estado da Paraíba e a implantação do polo industrial, não são refletidos nos sedimentos, uma vez que, verifica-se um declínio na concentração de HPAs pesados nos anos mais recentes.

Tal resultado pode levar à suposição de que os processos de combustão no município de Goiana eram mais intensos no passado, diminuindo nos tempos atuais. Porém, esta indicação, em parte deriva, do efeito combinado da diminuição da combustão da biomassa, que ocorre paralelo ao crescimento da queima de combustíveis fósseis, e do surgimento do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), Resolução CONAMA nº 18/1986. Este programa tinha como objetivo reduzir os níveis de emissão de poluentes dos

veículos automotores, através de ações como modernização dos motores automotivos e uso dos catalisadores nos motores veiculares, bem como, a Resolução CONAMA nº 05/89, que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), que estabelece novos padrões para a qualidade do ar

Figura 39: Distribuição dos HPAs de Baixa Massa Molecular (BMM) e Alta massa Molecular (AMM) ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana



Outro fator adicional que influenciou a tendência na diminuição dos HPAs nesse período, foi a crise mundial do petróleo, por volta de 1975 até o início de 1990. Neste período o governo brasileiro implementou o Programa Pró-Álcool que incentivava a substituição da gasolina pelo etanol produzido a partir da cana-de-açúcar, estabelecendo a mistura de álcool anidro com gasolina convencional e iniciando a fabricação de veículos, em 1979, que utilizavam como combustível o

etanol puro. O uso do etanol como combustível e/ou a adição deste à gasolina pode reduzir a emissão de HPAs em até 92% (ABRANTES et al., 2009).

Martins et al. (2011) também verificaram um decréscimo nas concentrações de HPAs em 3 testemunhos no estuário de Santos-SP, entre os anos de 1978 e 1982. Os autores associaram este decréscimo à crise mundial de petróleo.

Mais recentemente também, devido a pressões sociais e leis ambientais para reduzir a emissão de CO₂ e de partículas sólidas sobre as áreas urbanas, tem se intensificado a colheita da cana-de-açúcar sem a queima prévia da palha.

Resultados semelhantes, com tendência de diminuição dos HPAS pesados nas últimas décadas, foram encontrados na pesquisa realizada por Mauad et al. (2013), em um testemunho de sedimentos na Baía de Guanabara- RJ. Esse resultado foi justificado pelos autores, pela implantação de medidas e programas ambientais no Brasil nos últimos 40 anos.

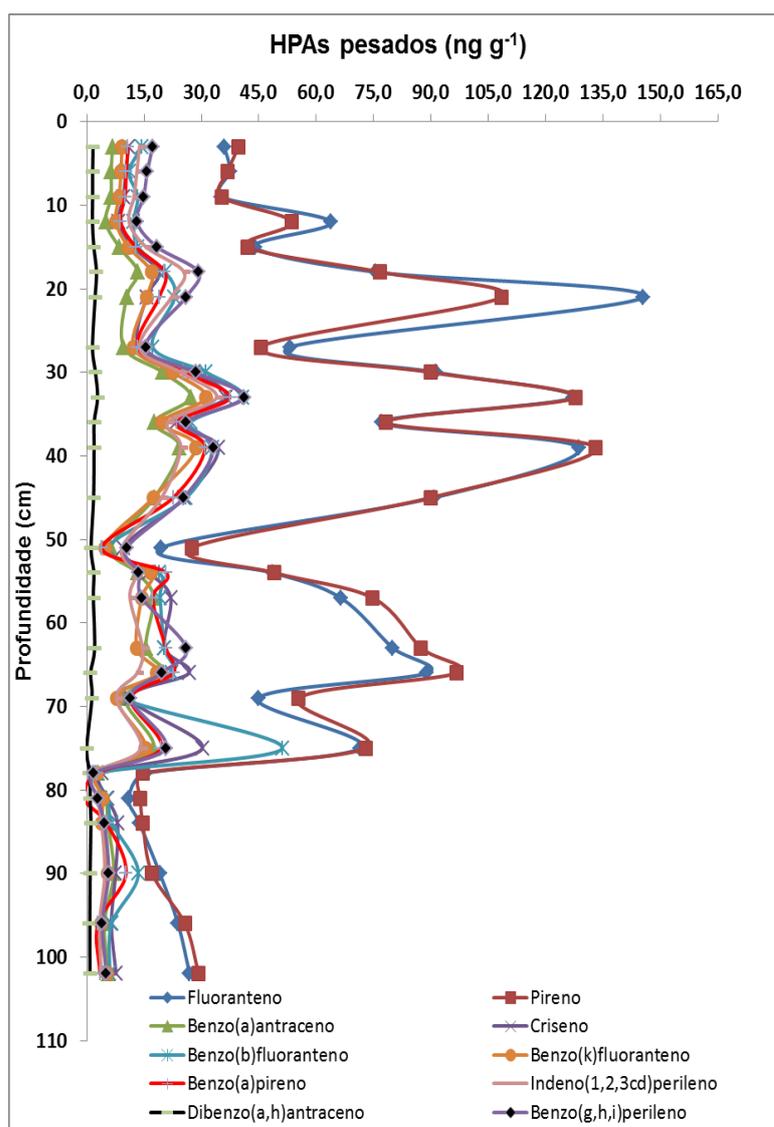
No testemunho analisado verificou-se a presença de todos os 16HPAs desde a base até o topo do perfil. Em relação a distribuição individual dos hidrocarbonetos pesados (Alta massa molecular), estes HPAs apresentaram distribuição semelhante ao longo do perfil (figura 40). As concentrações do Fluoranteno e Pireno (4 anéis) apresentaram-se mais altas que os restantes dos compostos (variação de concentrações entre 11,0 - 129,3 ng g⁻¹ e 14,1- 133,7 ng g⁻¹, respectivamente), com as menores concentrações na base do testemunho (105 - 75 cm). A presença de todos esses HPAs pode ser justificada pelo cultivo da cana-de-açúcar há mais de 400 anos na região, uma vez que, na fuligem da cana queimada, são identificados vários HPAs tais como: naftaleno, acenaftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, 1,2-benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(e)pireno, 1,2-benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e benzo(ghi)pirileno. (ZAMPERLINNI et al., 2000)

Pesquisadores citam que HPAs de 3 e 4 anéis predominam em combustão de madeira, gramíneas e carvão, enquanto HPAs de 5 e 6 anéis são abundantes em combustão de combustível fóssil (WANG et al, 1999; LIU et al., 2009). Por esta razão, o fluoranteno e o pireno são apontados como traçadores da queima do carvão mineral e da combustão da madeira (KHALILI et al.,1995; KULKARNI, VENKATARAMAN, 2000). O carvão mineral começou a ser utilizado em larga escala no Brasil na época da Revolução Industrial (século XVIII), como fonte de energia

para as máquinas e locomotivas, sendo registrado sua utilização nas usinas de cana de açúcar existentes no município de Goiana-PE e na Região no final do século XIX.

Estes hidrocarbonetos também são relatados como predominantes em efluentes domésticos. O fluoranteno é um constituinte do xisto betuminoso e asfalto derivados de petróleo, além de ser um produto da combustão da matéria orgânica e combustíveis fósseis, assim como o pireno (QIAO et al., 2006)

Figura 40: Distribuição dos HPAs de alta massa molecular (4, 5 e 6 anéis) ao longo do testemunho do Rio Goiana



Em concordância com este trabalho, Silva et al.(2013) encontraram maiores abundâncias do fluoranteno e pireno nos quatro (4) testemunhos analisados no Rio Mundaú e Manguaba- AL, que são áreas com grande cultivos da cana-de açúcar.

Os compostos de maior massa molecular Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[g,h,i]perileno apresentaram as mesmas características, sugerindo, portanto, que são originados da mesma fonte. São compostos típicos de produtos de pirólise e refletem aportes de processos de queima relacionados a incêndios florestais (BLUMER; YOUNGBLOOND, 1975)

Em relação aos HPAs de baixa massa molecular (2,3 anéis aromáticos) as maiores concentrações encontradas no testemunho foram verificadas para o naftaleno e o fenantreno, que apresentaram distribuição semelhantes ao longo do perfil, com tendência à crescimento na atualidade, inferindo fontes de introdução semelhantes para esses dois compostos. O fluoreno, antraceno e acenaftileno, também apresentaram distribuição semelhante entre si e o acenafteno apresentou pouca variação ao longo do perfil (figura 41).

Esses HPAs são encontrados em maiores proporções em petróleo e nos seus derivados, embora também estejam presentes entre os HPAs de origem pirolítica (BLUMER et al,1975) e provavelmente foram originados a partir dos barcos de pesca locais, bem como dos caminhões a diesel, que são bastantes utilizados na região para o transporte da cana-de-açúcar. Estes veículos são as principais fontes de HPAs mais leves, como o naftaleno e o fluoreno (MIGUEL et al.,1998; MARR et al.,1999).

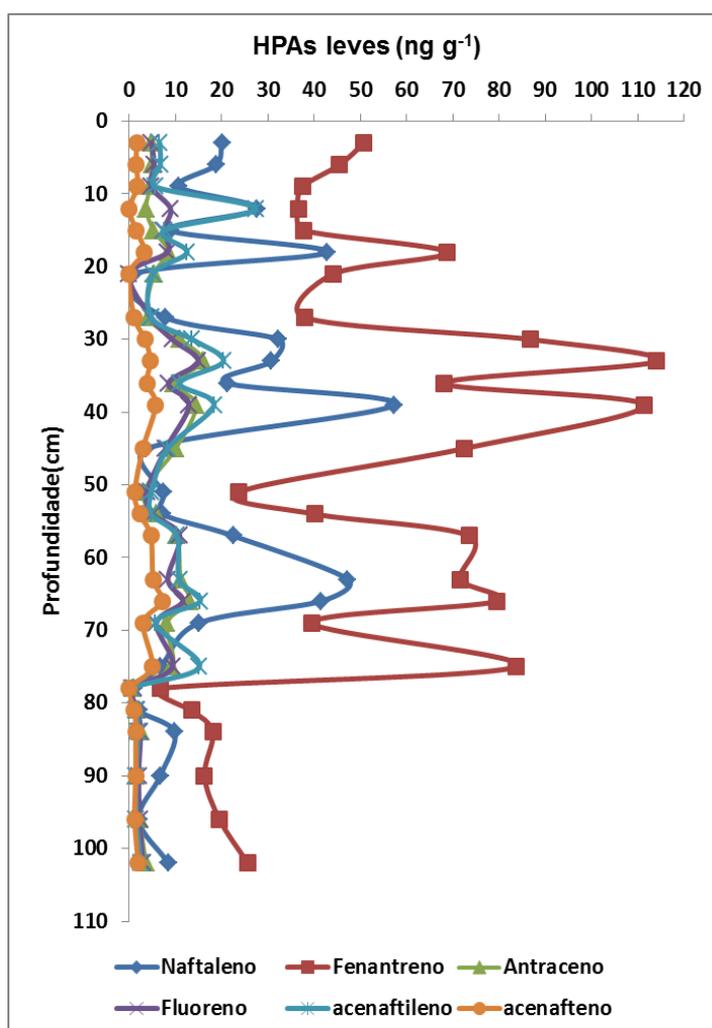
Os HPAs petrogênicos também podem ser introduzidos no sistema estuarino a partir de derrames e vazamentos acidentais de combustíveis fósseis, efluentes industriais e urbanos e escoamento da água superficial (YUNKER et., 2002)

A concentração de naftaleno variou de <LD a 90,8 ng g⁻¹ e o fenantreno apresentou valores entre 6,7 a 114,5 ng g⁻¹. O naftaleno constitui uma fração significativa dos óleos crus e frações mais leves dos derivados do petróleo, podendo ser usado como indicador de contaminação petrogênica. Os elevados teores de naftaleno e fenantreno nestes sedimentos estão relacionados com os aportes de efluentes domésticos e efluentes oriundos do cultivo da cana, que possuem significativos teores destes hidrocarbonetos (QIAO et al., 2006), pois, durante o processamento da cana é comum o uso de óleos lubrificantes e graxas não-biodegradáveis. Outra fonte destes HPAs para o sedimento é o derrame e

vazamento dos combustíveis das embarcações de pequeno porte, muito presente nesse estuário.

O fenantreno e o antraceno são HPAs com baixa estabilidade termodinâmica (YUNKER et al., 2002). Embora sejam similares, o antraceno sofre degradação fotoquímica na atmosfera mais rapidamente que o fenantreno (FRASER et al., 1998). Dessa forma, pelo menos em parte, a disparidade entre os valores de fenantreno em detrimento do antraceno poderia ser explicada pela deposição atmosférica.

Figura 41: Distribuição dos HPAs de baixa massa molecular (2-3 anéis) ao longo do testemunho do estuário do Rio Goiana-PE



Estudos realizados no rio Mundaú e Manguaba (AL) por Silva et al.(2013) também reportam o fenantreno como o mais abundante dentre os HPAs mais leves, nos quatros (4) testemunhos analisados. Os autores sugerem que as altas

concentrações de fenantreno podem estar associadas aos efluentes da cana que são lançados nos rios e lagoas da região.

Quanto a toxicidade dos sedimentos, as concentrações dos HPAs foram comparadas com o nível do TEL que são estabelecidos para 12 HPAs pelo CCME (2002). Verificou-se que as concentrações dos HPAs, na sua maioria, encontravam-se abaixo do valor TEL, ao longo do testemunho (figura 42 e 43), indicando uma baixa probabilidade de efeito adverso a biota, apesar dos sedimentos terem sido classificados como moderadamente contaminados. Apenas o naftaleno, fenantreno, fluoreno, e o fluoranteno apresentaram concentrações mais críticas no período datado entre 1877 a 1919.

Figura 42: Distribuição individual dos HPAs leves no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana-PE comparando-os com os valores do TEL (CCME, 2002)

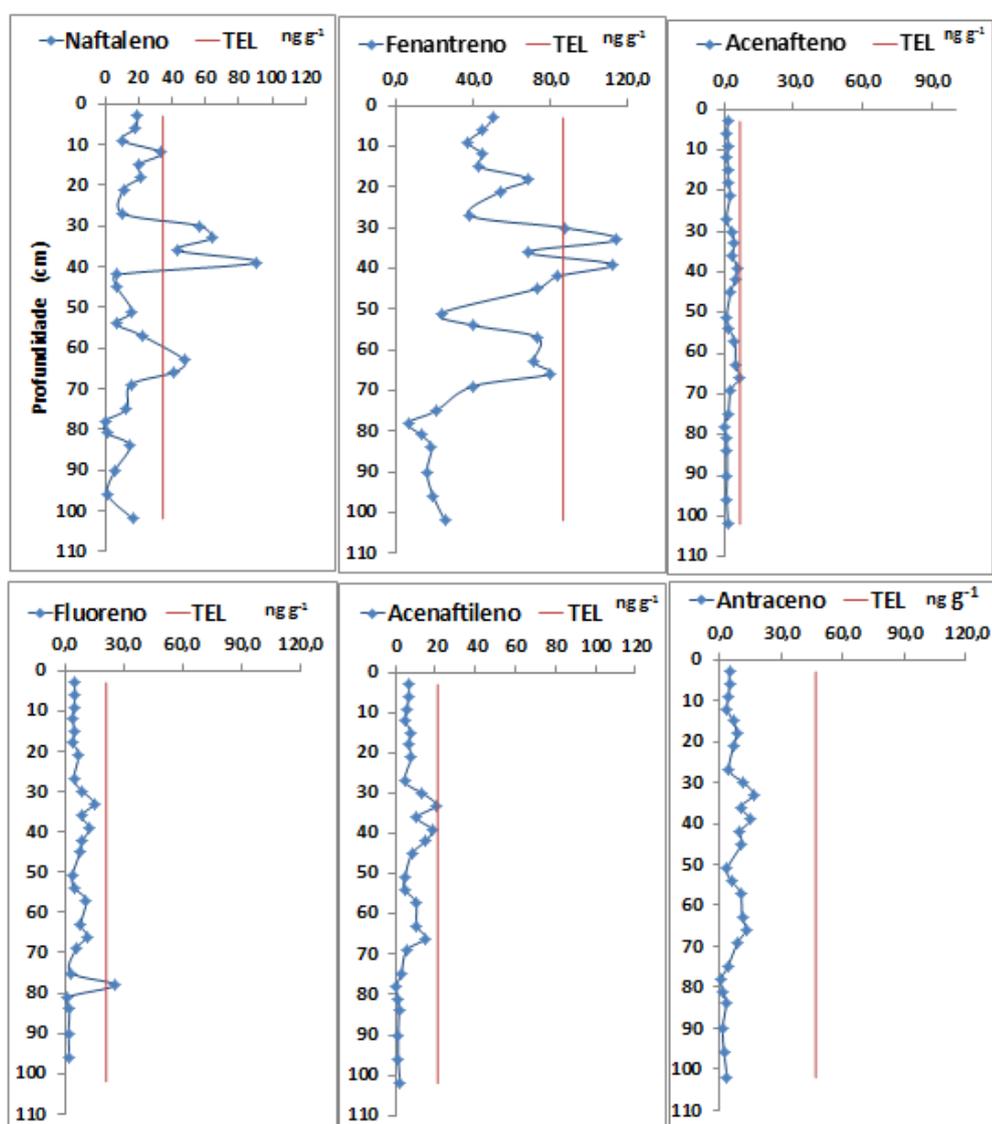
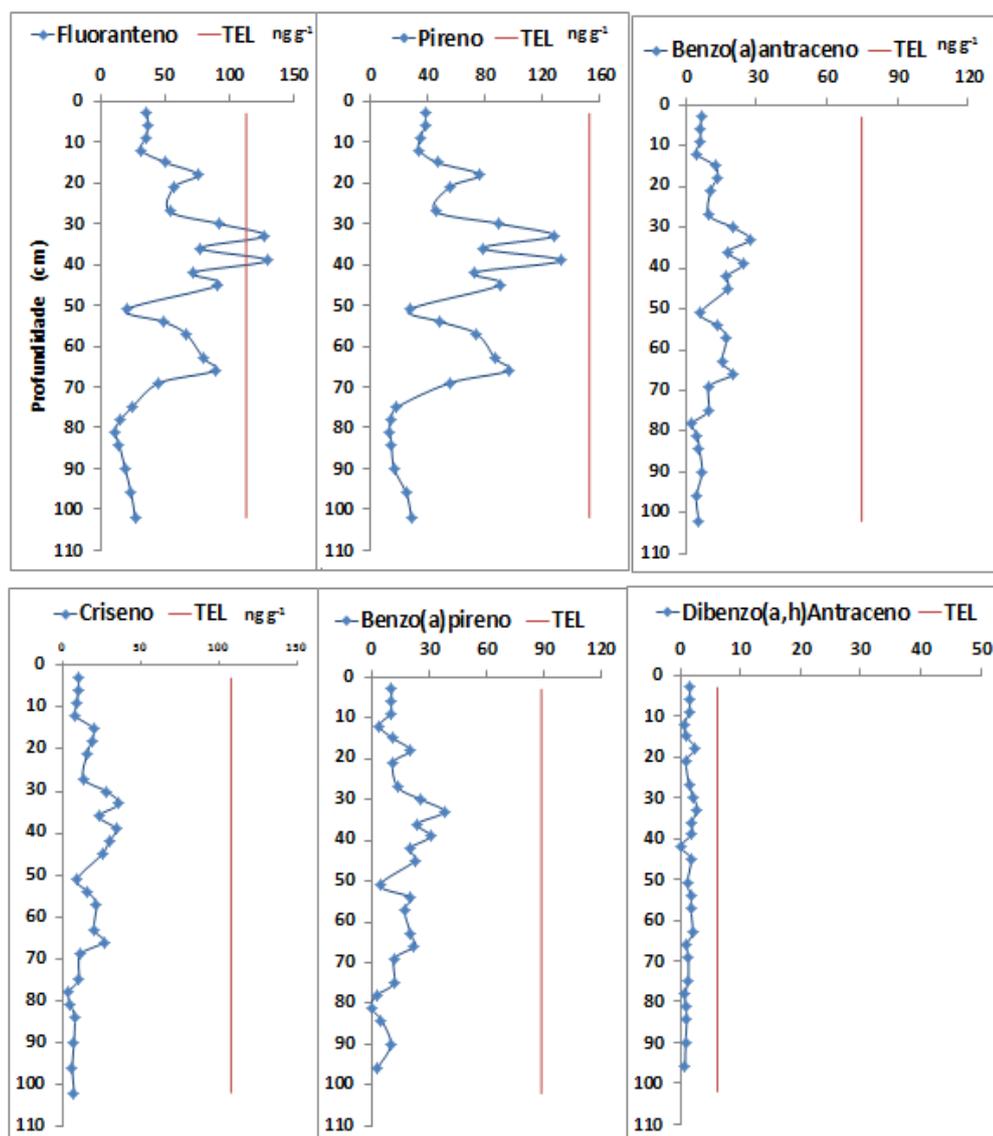


Figura 43: Distribuição individual dos HPAs pesados no perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana-PE comparando-os com os valores do TEL (CCME, 2002)



7.6.2 Identificação das fontes de HPAs nos sedimentos do Estuário do Rio Goiana

Os HPAs são encontrados nos sedimentos na forma de misturas complexas originadas de várias fontes. Para identificar as prováveis fontes de HPAs no ambiente, razões diagnósticas entre compostos de mesma massa molecular (isômeros) têm sido bastante utilizadas. A utilização dessas razões baseia-se na justificativa que os isômeros apresentam propriedades físico-químicas semelhantes, sofrendo alterações na mesma proporção e portanto, preservando a assinatura das fontes (YUNKER et al., 2002).

Várias pesquisas têm mostrado que os HPAs são, predominantemente, derivados de atividades antrópicas, sendo o tráfego e a combustão de carvão as duas mais significativas fontes de emissão em muitas regiões (SOFOWOTE, 2008; LIU et al., 2009, REN et al., 2015; ZHANG et al., 2016).

Para avaliar a origem dos HPAs nas amostras de sedimento do estuário do Rio Goiana, o primeiro indicador utilizado foi a razão entre a soma das concentrações dos HPAs de baixa massa molecular (BMM) e soma das concentrações dos HPAs de alta massa molecular (AMM)

A utilização primária desse indicador fundamenta-se no fato de que a contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de HPAs de baixa massa molecular (2-3 anéis), enquanto que o predomínio de HPAs de massa molecular mais alta (4-6 anéis) é característico de misturas formadas durante combustão em alta temperatura (pirólise) de combustíveis fósseis (BAUMARD et al., 1999, SOCLO et al., 2000; SILVA et al., 2014).

No perfil sedimentar do estuário do Rio Goiana, a razão entre \sum HPAs BMM/AMM (tabela 12, figura 44) foi sempre < menor 1, inferindo que os HPAs nesse estuário tem origem predominantemente ligada a processos pirolíticos.

A razão \sum Ant/Fen+Ant apresentou valores quase sempre maiores que 0,10 ao longo do testemunho (variação entre 0,07 a 0,18). O petróleo, geralmente, contém mais fenantreno do que antraceno, uma vez que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável (SOCLO et al., 2000; YANG, 2000). Conseqüentemente, os valores mais baixos da razão Ant/Fen+Ant (alta concentração de Fenantreno) são indícios de contaminação petrogênica, o que corrobora com os resultados da razão HPAs BMM/AMM.

A Razão BaA/BaA+Cri apresentou valores > 0,35 ao longo do perfil sedimentar (valores entre 0,37 a 0,49) o que indica a origem dos HPAs provenientes de combustão de combustíveis fósseis e queima da biomassa.

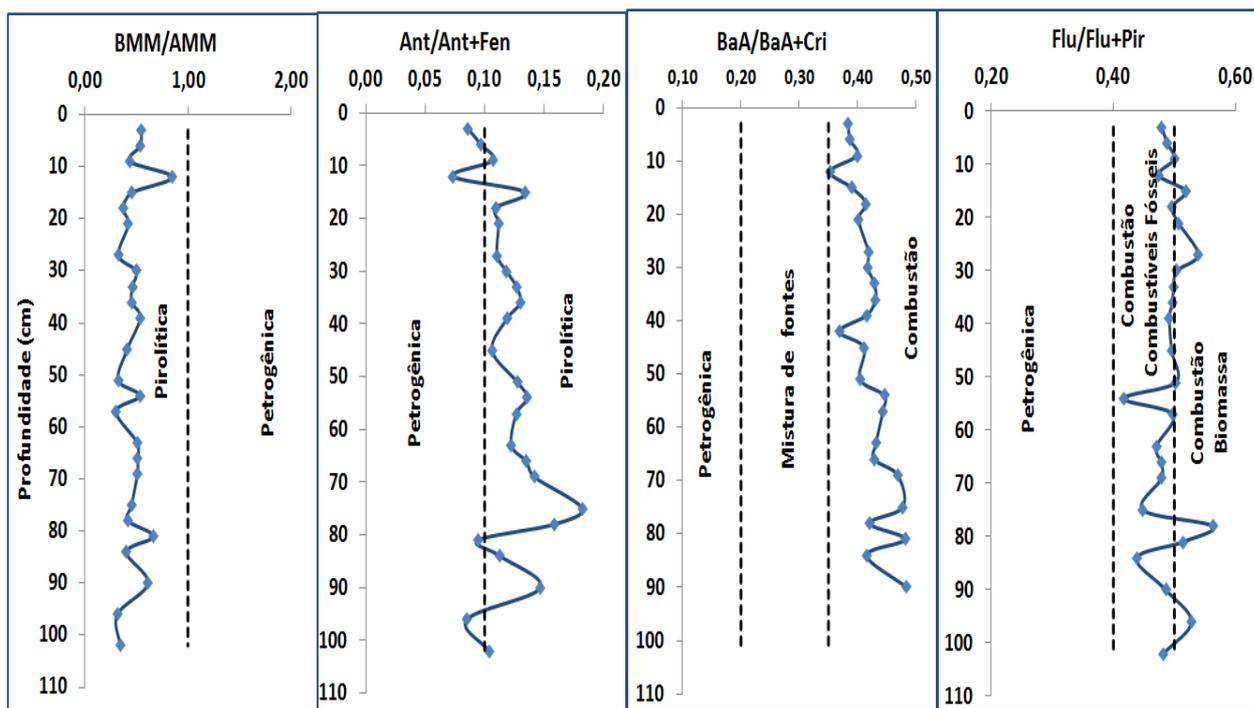
O fluoranteno, é termodinamicamente menos estável que o pireno, dessa forma, quando predomina numa amostra, indica origem pirolítica, enquanto que valores menores sugere que os HPAs foram derivados do petróleo (BUDZINSK et al., 1997). A Razão Flu/ Flu+ Pir apresentou valores entre 0,42 e 0,57, sendo, portanto, indicativo de combustão de gasolina, diesel, e emissões de automóveis. Os

valores maiores que 0,50 sugerem, prioritariamente, introdução de compostos derivados da combustão da madeira, carvão ou gramínea (YUNKER et al., 2002).

Tabela 12: Valores das razões diagnosticas utilizadas para identificação das fontes de aportes dos HPAs para o estuário do Rio Goiana-PE

Prof (cm)	Σ HPAs (ng g ⁻¹)	BaA/BaA+Cri	Σ Ant/Fen+ant	Flu/Flu+Pir	BMM/AMM
3	247,85	0,38	0,09	0,48	0,55
6	234,95	0,39	0,10	0,49	0,54
9	211,18	0,40	0,11	0,50	0,44
12	203,40	0,35	0,07	0,47	0,85
15	268,55	0,39	0,13	0,52	0,46
18	410,70	0,41	0,11	0,50	0,37
21	304,34	0,40	0,11	0,51	0,42
27	262,06	0,42	0,11	0,54	0,33
30	547,18	0,42	0,12	0,50	0,50
33	742,40	0,43	0,13	0,50	0,46
36	463,00	0,43	0,13	0,50	0,45
39	728,80	0,42	0,12	0,49	0,54
42	441,05	0,37	0,11	0,50	0,41
45	448,22	0,41	0,13	0,50	0,32
51	153,63	0,40	0,14	0,42	0,53
54	276,48	0,45	0,13	0,50	0,30
57	390,58	0,44	0,12	0,47	0,51
63	454,28	0,43	0,13	0,48	0,51
66	497,48	0,43	0,14	0,48	0,51
69	252,13	0,47	0,18	0,45	0,45
75	156,16	0,48	0,16	0,56	0,42
78	82,28	0,42	0,09	0,51	0,67
81	72,51	0,48	0,11	0,44	0,40
84	111,65	0,42	0,15	0,49	0,61
90	120,23	0,48	0,09	0,53	0,32
96	110,39	0,42	0,10	0,48	0,34
102	147,20	0,43	0,12	0,48	0,56

Figura 44: Distribuição das Razões diagnósticas ao longo do perfil sedimentar do Rio Goiana-PE, comparando-os com os valores padrões indicativos das fontes



Através do resultado dessas razões, Ren et al. (2015) em pesquisa em testemunhos de sedimentos de 3 principais rios estuarinos do Lago Chaohu, na China, e Chen et al. (2016), em 3 testemunhos de sedimentos coletados em um cais perto de uma zona industrial de refino do aço à base de carvão em Kaohsiung, Taiwan, enfatizaram que a combustão do carvão era a fonte dominante pirolítica de HPAs nestas áreas, desde tempos remotos.

Os resultados das razões diagnósticas, neste estudo, indicam que a fonte de HPAs para os sedimentos estuarinos é predominantemente pirolítica. A origem dessa combustão ocorre de diversas formas: através da queima da biomassa, que foi sempre expressiva na região desde o período da colonização, devido aos incêndios florestais, que tem como uma das causas as grandes secas ocorridas na região, bem como pelo desmatamento da Mata Atlântica, para construção de núcleos habitacionais e posterior queima da madeira. Outra origem da combustão é a queima da palha da cana-de-açúcar, prática muito comum nesse tipo de agricultura, bem como, através da combustão de combustíveis fósseis, como o carvão mineral, muito utilizado na região no século XVIII, e posteriormente, o uso do querosene, na iluminação, no século XX; dos óleos lubrificantes, nas usinas e

embarcações; pelo uso intenso do diesel, devido ao grande tráfico de caminhões nas usinas; e uso crescente da gasolina nos automóveis. Nas últimas décadas verifica-se uma redução nessas emissões, devido aos programas implantados para controle da poluição do ar.

8 CONCLUSÕES

O status geoquímico da bacia hidrográfica do Rio Goiana foi abordado através do estudo sedimentológico e geoquímico de amostragem de um perfil de fundo, no compartimento médio do seu estuário, cobrindo cerca de 300 anos de sua história evolutiva.

As diversas técnicas de investigação empregadas ratificaram que os fatores naturais e os principais eventos antrópicos imprimem, efetivamente, suas assinaturas sedimentológicas e geoquímicas que são interpretáveis através de registros sedimentares.

Os principais eventos de inundação (1899 e 2011) ocorridos na região são caracterizados por mudanças na granulação sedimentar (aumento na porcentagem de areia), aumento na relação quartzo/feldspatos e na taxa de sedimentação. Grandes períodos de estiagem (1844-1845 e 1897-1899) também são marcados por mudanças na granulação sedimentar (sedimentos mais finos).

Algumas ações antrópicas importantes de natureza impactante como o início do uso intensivo da gasolina com adição do Pb (décadas 20-30 do século XX), início do uso dos implementos agrícolas químicos (a partir das décadas de 50-60 do mesmo século), bem como a propagação da carcinicultura e o crescimento populacional, desde as últimas décadas do século XX não tiveram suas assinaturas geoquímicas características intensamente detectadas, com exceção pra o metal cobre.

A tendência do aumento da MO na atualidade provavelmente seja uma resposta ao forte crescimento populacional do município e, conseqüentemente, aumento dos *input* de efluentes agrícolas, domésticos e industriais, oriundos de várias atividades existentes no âmbito do estuário.

A vegetação predominante encontrada na área desde o século XVIII é a vegetação arbórea (plantas C₃- mata Atlântica e mangue), e a expansão de cultivos de cana-de-açúcar (plantas C₄), não foi suficiente para afetar substancialmente o padrão vigente de $\delta^{13}\text{C}$ (mudar de C₃ para C₄)

Na avaliação de impactos ambientais o Fator de Enriquecimento (FE) demonstrou vulnerabilidade interpretativa quando o agente contaminante possui complexação múltipla, ou seja, compartilhamento estatístico em relação à uma fração complexante considerada ou a um elemento químico referencial (ex. Sc, Fe)

dos sedimentos. Nestes casos, a indicação de “excesso” das concentrações dos contaminantes (relações >1) poderá ou não ter sido complexado pelas frações complexantes concorrentes, sendo mais coerente para esta avaliação se adotar o somatório das frações com capacidade complexante (Argilominerais-Hematita-Matéria Orgânica), adotado neste estudo.

No caso do Rio Goiana ficou demonstrado que concentrações de Metais traço abaixo de limiares de tolerância ERL/TE não significam inexistência de biodisponibilidade comprometedor (caso específico do Hg), ensejando inclusive a contaminação da biota além de limites de tolerância recomendados pela OMS. Nos casos de Cr e Ni observa-se um estado crônico de contaminação desde o século XVIII, que pode ser atribuído à convergência de causas geogênicas (metamáficas aflorantes nas cabeceiras da bacia) e antrópicas (resíduos sólidos urbanos e industriais de Goiana). Entretanto, pelo menos no caso do cromo, as evidências indicam que esta contaminação vem sendo complexada no ambiente sedimentar.

Dentre os metais traço com características de aumento do potencial contaminante destaca-se o Cobre, cujos valores de equalização mostram-se em evolução desde décadas mais recentes, bem como o Ni e o Zn, particularmente, que tenderão a evoluir com o aumento do polo industrial ainda em evolução na região e a conseqüente migração populacional que deverá afluir à cidade de Goiana. Estes fatores se tornarão mais graves se ações de tratamentos de resíduos sólidos e efluentes não acompanharem esta progressão.

A utilização de diversos parâmetros para avaliar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no testemunho de sedimentos do estuário do Rio Goiana, permitiu a caracterização da origem e do grau de contaminação em relação aos HPAs ao longo dos últimos 400 anos.

Os sedimentos foram considerados moderadamente contaminados e a análises das fontes dos HPAs para o ambiente estuarino indicou contribuição múltiplas, porém, com predomínio de fontes pirogênicas, derivados de fontes como a combustão da biomassa, do carvão e principalmente de combustíveis fósseis.

As maiores concentrações dos HPAs totais registradas entre o final do século XVIII e início do século XX corresponde ao maior período de cultivo da cana - de - açúcar na região e uso do carvão mineral.

Os resultados obtidos sugerem que a composição do sedimento, a distância relativa entre a estação de aferimento do status ambiental e os *focus* de contaminação, são fatores determinantes nos resultados do diagnóstico que se pretende instituir.

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram que apenas intervenções antrópicas mais incisivas e mais permanentes propiciaram evidentes assinaturas sedimentares/geoquímicas. Neste contexto se incluem os múltiplos barramentos do Rio Goiana que condicionaram sedimentologicamente, no século XX, os registros sedimentares a argila siltítica, mesmo na ocasião de grandes inundações, os impactos gerados pelo intenso cultivo da cana-de-açúcar na Região e as medidas mitigadoras adotadas a partir de 1970 para reduzir o lançamento de poluentes (HPAs) para atmosfera.

REFERÊNCIAS

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUERO, C.R.; BRUNS, R.E.; NOBREGA, R.P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**. v. 43, p. 648-654, 2009.

AGEITEC – Agência Embrapa de Informações Tecnológicas. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/> acesso em: 13/01/2016

AHLF, W.; FÖRSTNER, U. Managing Contaminated Sediments. Part I: Improving chemical and biological criteria. **Journal Soils & Sediments** v.2, n.1, p. 30 -36, 2001.

AIZENSHTAT, Z.; BAEDECKER, M.J.; KAPLAN, I.R. Distribution and digenesis of organic compounds in sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 37, p.1881-1898, 1973.

ALBUQUERQUE, P. T. F. **Aquicultura como alternativa de reabilitação para áreas mineradas na Região Metropolitana de Recife e Goiana-PE**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Pesca). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

ALEWELL, C., MEUSBURGER, K., JURETZKO, G., MABIT, L., KETTERER, M. E. Suitability of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs as tracers for soil erosion assessment in mountain grasslands. *Chemosphere*, v.103, p.274-280.2013

ALVES, C.S. **Sedimentação atual e comportamento da matéria orgânica no Sistema Estuarino do Rio Goiana (PE-PB)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016,79p

ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; QUINTANA, B.; RUBIO, B.; PÉREZ-ARLUCEA, M. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. **J. Environ. Radioact**, v. 98, p. 229–250, 2007.

ANDRADE, M. C. A intervenção do estado e a seca no Nordeste do Brasil, **Revista de Economia Política**, v.6 n.4, 1986.

ANDRADE, M.C Espaço e tempo na agroindústria canavieira de Pernambuco **Estudos Avançados**, v. 15, n.43, p.267-280, 2001.

ANDRADE, M.C.**História das usinas de açúcar de Pernambuco**. Recife: FJN. Ed. Massangana, v.1,1989. 114 p.

ANDREWS, J. E.; GREENAWAY, A. M.; DENNIS, P. F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.46, p.743-756, 1998.

ARRUDA, G. N. **Avaliação das Concentrações Recentes e Históricas de Metais Pesados nos sedimentos de fundo do estuário do Rio Formoso, Pernambuco**, 2010. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

AZEVEDO, F. A; CHASSIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**, São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: Freeman and Company. 1998. 698p

BARAŁKIEWICZ D., SIEPAK J. Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms. **Environm. Stud.** v.4, p.201–208.1999

BARBOSA, I. C. C.; MÜLLER, R. C. S.; ALVES, C. N.; BERRÊDO, J. F.; SOUZA FILHO, P. W. M Composição Química de Sedimento de Manguezal do Estuário Bragantino (PA) – Brasil.1098 **Rev. Virtual Quim.** v. 7, n.4, p.1087-1101, 2015.

BARBOSA, J.A; SOUZA, E.M, LIMA FILHO, M.F, NEUMANN, V. H a estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. **Estudos Geológicos**, v. 13,p.89-108, 2003.

BARBOSA, S.C.T.; COSTA, M.F.; BARLETTA, M.; DANTAS, D.V.; KEHRIG, H.; MALM, O. Total mercury in the fish *Trichiurus lepturus* from a tropical estuary in relation to length, weight, and season. **Neotropical Ichthyology**, v.9 n.1 p.183-190, 2011.

BARCELLOS, R.L.; CAMARGO, P.B.; GALVÃO, A.; WEBER, R.R. Sedimentary organic matter in cores of Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, Brazil. **Journal of Coastal Research** v.56, p.1335-1339. 2009.

BARLETTA, M.; COSTA, M.F. Living and non-living resources exploitation in a tropical semi-arid estuary. **Journal of Coastal Research**, v.56 p.371-375, 2009.

BARRETO, N; LACERDA, N. **Subsídios para a elaboração de plano de estágio da conservação do núcleo histórico de Goiana-PE** Editora: Centro de Estudos Avançados da Conservação Integrada V. 16, Série 1 - Gestão da Conservação Urbana, 2007.

BARROS, H.M.; ESKENAZI-LEÇA,E.; MACEDO,S.J.; LIMA, T. (Eds.) **Gerenciamento participativo de estuários e manguezais**. Recife: PADCT-Ciamb-FINEP/PNPP/CNPq/UFRPE/ PPGb. 2000.

BAPTISTA NETO, J.A; PEIXOTO, T. C.S; SMITH, B,J.; MCALISTER.J.J; PATCHINEELAM, S M; PATCHINEELAM, S. R ; FONSECA, E. M. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v.85, n.4, p.1317-1327. 2013.

BAUMARD, P. BUDZINSKI, H. GARRIGUES, P. DIZER, H. HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. **Marine Environmental Research**, 47, 17 - 47. 1999.

BEZERRA, M.A.O.; MOZETO, A. A. Deposição de Carbono orgânico na planície de inundação do Rio Paraguai durante o Holocênio Médio. **Oecologia Brasiliensis**, v.12, n.1, p.155-171, 2008.

BÍCEGO, M.C; ZANARDI-LAMARDO, E; TANIGUCHI,S; MARTINS, C.C; SILVA, D.A.M; SASAKIA,S.T; ALBERGARIA-BARBOSA, C.R; PAOLO, F.S; WEBERA, R.R; MONTONE, R.C. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**. v.21, p. 209-220. 2009.

BLUMER, M. E.; YOUNGBLOOD, N. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science, N.Y.**, v.188, p.53-55.1975

BONOTTO, D. M.; LIMA, J. L. N. ²¹⁰Pb-derived chronology in sediment cores evidencing the anthropogenic occupation history at Corumbataí River basin, Brazil. **Environmental Geology**, v. 50, p. 595-611, 2006

BORGES, A.C.; DIAS, J.C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S.R. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía da Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 66-69, 2007.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v.16, p.145–161. 1993.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: COLEMAN, D. C.; FRY, B. (Ed.) **Carbon Isotope Techniques**. New York: Academic Press, p.173-185. 1991

BROSKA, C.Z; ANDRADE.C.M; ZANELLO,S; MELO, V.F. Chumbo em solos às margens de estradas na Região Metropolitana de Curitiba. **Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.** Curitiba, v. 8, n. 1, p. 47-53, 2010

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIERARD, C., GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85–97, 1997.

CAEIRO, S.; COSTA, M.H.; RAMOS, T.B.; FERNANDES, F.; SILVEIRA, N.; COIMBRA, A.; MEDEIROS, G.; PAINHO, M. Assessing heavy metal contamination in Sado estuary sediment: an index analysis approach. **Ecological Indicators**, v.5, p. 151–169. 2005.

CALLENDER, E. Heavy metals in the environment- historical trends. In: Lollar, B. S. **Treatise on geochemistry- Environmental Geochemistry**. Spain: Elsevier Pergamon. v 9, p.67-105. 2004.

CALMANO, W.; HONG J.; FORSTNER U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential, **Water Science & Technology**. v.28, p.223-235.1993

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N. da. NETO, A.E.F.; GUILHERME, L.R. G.; MARQUES, J.J., ANTUNES, A.S Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. agropec. bras.** Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005

CARVALHO, J.A.R. **Marcadores geoquímicos históricos em sedimentação estuarina próximo de embocadura fluvial: caso do rio Timbó, Estado de Pernambuco** 2014. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

CARVALHIDO, R.P; PEREIRA, D.I; CUNHA, P.P Quaternary coastal deposits of NW Portugal (Minho – Neiva area): characterization, dating and paleoenvironmental interpretation **Comunicações Geológicas** v.101, Especial II, 605-609.2014

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Montreal, Canadá: 35 p. 2002

CERRI, C.C.; FEIGL, B.J.; PICCOLO, M.C.; ANDREUX, F. Uso de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio no estudo da dinâmica da matéria orgânica no solo. In: **Conservação da Biodiversidade em Ecossistemas Tropicais: avanços conceituais e revisão de novas metodologias de avaliação e monitoramento**. GARAY. I; DIAS, B.S.F. (Eds.), Petrópolis, Editora Vozes, p. 338-346. 2001.

CHO, J.; HYUN, S.; JHAN, J-H.; KIM, S.; SHIN. D- H Historical trend in heavy metal pollution in core sediments from the Masan Bay, Korea **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 427-432, 2015.

CHEN, C-F.; CHEN, C-W.; JU, Y-R.; DONG, C-D. Vertical profile, source apportionment, and toxicity of PAHs in sediment cores of a wharf near the coal-based steel refining industrial zone in Kaohsiung, Taiwan. **Environ. Sci .Pollut Res.** v.23, p.4786–4796, 2016.

CNI- Confederação Nacional da Indústria. Indústria Brasileira do Cimento: Base para a construção do desenvolvimento. **Encontro da indústria para a sustentabilidade**. Brasília, 2012. 61p.

COOPER, D.C.; MORSE, J.W. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. **Environmental Science and Technology**, n. 32, p. 327–330, 1998.

CORBI, J, J.; STRIXINO, S.T. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1, p.61-65, 2006.

COSTA, M.F.; BARBOSA, S. C.; BARLETTA, M; DANTAS, D.V.; KEHRIG, H.A.; SEIXAS, T.G.; MALM, O. Seasonal differences in mercury accumulation in *Trichiurus*

lepturus (Cutlassfish) in relation to length and weight in a Northeast Brazilian estuary. **Environmental Science Pollution Research**. n.16 p. 423–430. 2009

COSTANZO S. D.; UDY J.; LONGSTAFF B.; JONES A. Using nitrogen stable isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}$) of macroalgae to determine the effectiveness of sewage upgrades: changes in the extent of sewage plumes over four years in Moreton Bay, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v.51, p. 212-217. 2005.

COTTA, J. A.; RESENDE, M.O.O.; PIOVANI, M. R Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, 40-45, 2006.

CPRH- Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco**: Gerenciamento Costeiro. 2003. 214p

CPRH- Agência Estadual de Meio Ambiente. Relatório das Bacias Hidrográficas. 2013. Disponível em: [http://www.cprh.pe.gov.br//Controle Ambiental/monitoramento/qualidade da agua/bacias hidrograficas/relatorio_bacias hidrograficas/2013/42374%3B39630%3B480301020214%3B0%3B0.asp](http://www.cprh.pe.gov.br//Controle_Ambiental/monitoramento/qualidade_da_agua/bacias_hidrograficas/relatorio_bacias_hidrograficas/2013/42374%3B39630%3B480301020214%3B0%3B0.asp) acesso em: 22/03/2015

CONDEPE/FIDEM. Agência Estadual de Planejamento e Pesquisa de Pernambuco. **Bacia Hidrográfica do rio Goiana e Sexto grupo de pequenos rios litorâneos - GL 6**. Recife: 2005. 65 p. I. (Série CDU 550.1 (8/3.4)). (Série bacias hidrográficas de Pernambuco, 2).

CPRM - Serviço Geológico do Brasil- **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea**. Diagnóstico do município de Goiana, Estado de Pernambuco/ Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.21p

CUENCA, M.A.G.; MANDARINO, D.C Mudança no Âmbito da Atividade Canavieira nos Principais Municípios Produtores do Estado de Pernambuco Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. 17p

DAMATTO, S. R.; CARVALHO, J.A.R.; T. FÁVARO, D. I.T.; MENOR, E. A **Caracterização química elementar e datação do sedimento estuarino do rio Timbó – PE**. 2013. Disponível em: www.ipen.br/biblioteca acesso em: 20/04/2015

DE LA TORRE-ROCHE, R.J., LEE, W.-Y., CAMPOS-DÍAZ, S.I., Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico Border Region. **Journal of Hazardous Materials** v.163, p. 946 - 958. 2009.

DENATRAN- Ministério das Cidades, Departamento Nacional de Trânsito 2014. <http://www.denatran.gov.br/frota.htm>

DIAMANTINO, C; LEITÃO, T. E; SILVA, M.O. Estudo da Poluição causada pelo tráfego rodoviário nos solos e nas águas subterrâneas. EN10 – Recta Do Cabo. Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos. **7º Congresso da água**, 2004.

DIAS, J.C.; LIMA, W.N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, v. 4, abril, 2004.

DIONNE, J.C. Towards a more adequate definition of the St. Lawrence Estuary. **Zeitschrift für Geomorphologie**. v. 7, n. 1, p. 36-44, 1963.

DYER, K. R. Estuaries. **A Physical Introduction**. John Wiley and Sons, 2ed, New York. 1997.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos Limnologia**. 2ed., Interciência: Rio de Janeiro. 1998.602p

FADURPE, Fundação Apolônio Salles de Desenvolvimento Educacional. **Diagnóstico Socioambiental da Área de Proteção Ambiental de Santa Cruz**. Recife, 2010. 388p. Disponível em: http://www.cprh.pe.gov.br/ARQUIVOS_ANEXO/diagnosticosantacruz;2243;20120906.pdf Acesso: 18/11/2012

FAIRBRIDGE, R. W. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: Olausson, E.; Cato, I. (Eds.) **Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries**. New York, John Wiley and Sons, p.1-35. 1980

FAVARO, D. I. T.; FALCO, P. A. E; DAMATTO, S. R.; LIMA, E. A.; MENOR, E. A. Avaliação do teor de metais e elementos traço em um testemunho de perfil sedimentar no rio Botafogo datado pelo método de ^{210}Pb , Recife, Pernambuco. In: **XI Congresso brasileiro de geoquímica**, 2007, Atibaia. **Anais**, p.1-4. 2007.

FEITOSA, A.N; SILVA-CUNHA, M. G.G; PASSAVANTE, J.Z.O; NEUMANN-LEITÃO,S; LINS, I.C Estrutura do Microfitoplâncton no Sistema Estuarino do Rio Goiana, Pernambuco, Brasil. **Trabalhos Oceanográficos**. UFPE, Recife, v. 27 n. 2, p.15-25, 1999

FIDEPE - Fundação de informações para o desenvolvimento de Pernambuco-Goiana. Recife, 1981 (Série Monografias Municipais)

FIGUEIREDO, A.M.G., MORCELLI, C.P.R., SÍGOLO,J.B Determinação de metais em solos próximos à Rodovia dos Bandeirantes, São Paulo, por ativação neutrônica. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**. Santos, SP, Brazil, 2005.

FOLK R.L; WARD W.C. Brazos river bar: a study of significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, 27:3-26.1957.

FORMIGA, N. F. B. **Perfil demográfico do município de Goiana Pernambuco: 1940-2010**. 2012. Monografia (Residência Multiprofissional em Saúde Coletiva) – Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2012.

FÖRSTNER, U. E.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2 Ed. Springer-Verlag, 1983; 485p

FÖRSTNER U. Geochemical techniques on contaminated sediments - river basin view. Part I: Integrated water quality management: river basin approach. **Environmental Science and Pollution Research**. v.10, n.1, p.58-62. 2003.

FRASER, M.P.; CASS, G.R.; SIMONEIT, B.R.T. Gás-phase and particle-phase organici compounds emitter from motor vehicle traffic in Los Angeles roadway tunnel. **Environmental Sciece & Technology**, v.14,p.2051-2060,1998

FRIGNANI, M.; BELLUCI,L.G.; FAVOTTO,M.; ALBERTAZZI,S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Venice Lagoon. **Hydrobiologia**. 494 p.283-290, 2003.

FROEHNER. S.; MARTINS, R.F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. **Quim. Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

GARLIPP, A.B; NETO, J. A. S; VALENÇA, L.M.M; MANSO;V.A.V Variabilidade histórica de elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos sob influência da carcinicultura: o Sistema Estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos (UFPE)**, v. 20, p. 3-18, 2010.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, Kidlington, v.92, n.1, p.19-25, 1996.

GODOY, J. M; PADOVANI, C. R; GALDINO, S. Geocronologia do assoreamento e níveis de mercúrio em lagos marginais do Rio Taquari no Pantanal. In: GALDINO, S.; VIEIRA, L. M.; PELLEGRIN, A. (Eds.). **Impactos ambientais e socioeconômicos na Bacia do Rio Taquari - Pantanal**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2006.

GHOSH, U.; HAWTHORNE, S.B. "Particle-Scale Measurement of PAH Aqueous Equilibrium Partitioning in Impacted Sediments." **Environmental Science & Technology**, v. 44, n.4, p.1204-1210. 2010.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71 – 78, 2000.

GUO, Z.; LIN T.; ZHANG G.; YANG Z.; FANG M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. **Environ Sci Technol**, v.40, n.17, p.5304–531, 2006.

HONORATO, E.V. **Sedimentos da Lagoa Olho D' Água**: geocronologia e acumulação de metais-traço. 2002. Tese (doutorado em energia Nuclear) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

HORNBERGER, M.I.; LUOMA, S.N.; GENN, A.V.; FULLER, C.; ANIMA, R. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 39-55, 1999.

HORTELLANI, M. A., SARKIS, J.E.S. ABESSA, D.M.S., SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.10-19. 2008

HORTELLANI, M.A., SARKIS, J. E. S., BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil, **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.16, p. 1140-1149. 2005.

HU, J.; PENG, P.; JIA, G.; MAI, B.; ZHANG, G. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. **Marine chemistry**, v. 98, p. 274-285. 2006.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Resultados do Censo Demográfico. Brasília, 2010. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_pernambuco.pdf> Acesso 03/11/2012.

IARC — International Agency for Research on Cancer. **Polynuclear aromatic compounds**. Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data v. 32 , p. 55. 1983

IP, C.C.M.; LI, X.D.; ZHANG, G.; WAI, O.W.H.; LI, Y.S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. **Environmental Pollution**, v.147, n.2, p. 311-323.2006

IPCS- International Programme on Chemical Safety Environmental Criteria 202. **Selected Non-heterocyclic PAHs**; World Health Organization, Geneva, 1998.

IPEADATA- Instituto de Pesquisas Econômicas e Aplicadas. Disponível em <<http://www.ipeadata.gov.br>>, acesso em: 06/02/2016

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O. Biodegradação De Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos. **Ciência e Natura**, v. 29, p. 7-24. 2007.

JESUS, H. C.; SANTANA, E. J. ; CEOTTO, C. S.; BARROS, A. C.; SILVA, L. B. Avaliação da Poluição e Distribuição Temporal de Metais Pesados em Testemunhos de Sedimentos do Sistema Estuarino da Baía de Vitória – ES. **48° Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro, 2008.

JONSSON, A.; DANIELSSON, A.; RANM, L. Bottom type distribution based on wave friction velocity in the Baltic Sea. **Continental Shelf Research**. v.25, p.419-435, 2005.

JORDÃO FILHO, A. **Povoamento, Hegemonia e declínio de Goiana**. Recife: Companhia Editora de Pernambuco, 1978. 285p

KHALILI, N. R.; SCHEFFN, P.A.; HOLSEN, T.M. PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustions Emissions. **Atmos. Environ**. 29, 533-542. 1995.

KENDALL, C., SILVA, S. R; KELLY. V. J. Carbon and nitrogen compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States, **Hydrological Processes**. v.15, p.1301–1346, 2001.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.).**Heavy metals in soils**. Glasgow : Blackie and Son,. p. 261-277. 1990

KRAUSS, L.A Geoquímica de sedimentos Holocênicos de Suape-PE: estudo de perfil de reconhecimento. 2011. Dissertação (Mestrado em Geociências) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

KRAUSKOPF K.B.; BIRB D.K. **Introduction to Geochemistry**. Ney York. McGraw-Hill, 1995. 591p.

KULKARNI, P.; VENKATARAMAN, C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. **Atmospheric Environment**, 34, 2785-2790.2000

LACERDA, L. D. Biogeochemistry trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. **Internacional Society for mangrove ecosystems**, Okinawa, 1998, 65p.

LACERDA, L. D., SOLOMONS, W., **Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb**, Springer-Verlag: Berlim, 1998.

LEAL E SÁ, L. T. **Levantamento geológico-geomorfológico da Bacia Pernambuco-Paraíba, no trecho compreendido entre Recife-PE e João Pessoa-PB**. 1998. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 1998.

LEITÃO, T.E., LEHMANN, N., SMETS, S., LOBO FERREIRA, J.P.C. HOLM, P., - WP2/4 **Pollution from Roads and Vehicles and Dispersal to the Local Environment: Mass Flux and Mass Balance Calculations; Assessment of Pollution of Groundwater and Soils by Road and Traffic Sources**. LNEC e VKI, 2000. 47 p

LEMOS, R.T.O. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos no estuário de Suape – PE**. 2013. Dissertação (Mestrado em Oceanografia). Universidade Federal de Pernambuco. Recife .2013.72p

LERMAN, A. **Geochemical Process: Water and sediments environments**. New York.J.Wiley & Sons,1979. 459 p

LESSA G. C. Brazilian coastal bays: large estuaries in a regressive coast. *In*: Angulo R., Klein H., Souza C. (eds.) **3rd IGCP 495 Meeting**, Camburiú, Brazil, Proceedings, p. 1-4. 2006

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**. v.144, p. 985–993, 2006.

LI, H. L.; GAO, H.; ZHU, C.; LI, G. G.; YAN, F.; ZHENG, Y. G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Nansi Lake, China. **Environ Monit Assess**, v.154, p.469– 478. 2009

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

LIMA; R, P.; NEUMANN; V. H.; BARBOSA; J. A.; NASCIMENTO SILVA; M. V. N.; LIMA LIMA FILHO; M.; FAMBRINI. G. Sedimentologia dos Carbonatos da Plataforma Gramame-Maria Farinha, NE do Brasil. **5º Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás**, Fortaleza, 2009

LIMA, M. M. R. B. F.; CASTRO, M. T. T.; MORAES, A. S.; NEUMANN, V. H. M. L.; LIMA, E. S.; LIMA, E. A. M Comportamento geoquímico de metais traço em sedimentos pelítico-orgânicos estuarinos no Nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**. v. 20, n.1 p.15-26. 2010.

LIMA FILHO, M. F. **Análise estrutural e estratigráfica da Bacia Pernambuco**. 1998. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 139 p. 1998.

LLGM-Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha. Macrozoneamento Costeiro do Litoral de Pernambuco-Folha Itamaracá (SB.25-Y-C-VIII). Relatório Técnico. 1992.45p.

LI, J.; LI, Y.; WANG, Y.; WU, J. Applicability study of using in situ gamma ray spectrometry, technique for ^{137}Cs and ^{210}Pb inventories measurement in grassland environment. *Applied Radiation and Isotopes*, v.66, p.1143-1149, 2010.

LIU. Y.; CHEN L.; HUANG Q. H.; LI W. Y.; TANG Y. J.; ZHAO J. F. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Sci Total Environ* v. 407, p.2931–2938. 2009.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B., Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, p. 497-516. 1996.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; FRIEDRICH H, ARAÚJO, C; LACERDA, L. D Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis** v.16, n.3 p.353-364, 2012.

LORENTE, F. L., PESSENDA L. C. R., OBOH-IKUENOBE F., BUSO JR A. A., COHEN M. C. L., MEYER K. E. B., GIANNINI P. C. F., DE OLIVEIRA P. E., ROSSETTI D. F., BOROTTI FILHO M. A., FRANÇA M. C., CASTRO D. F., BENDASSOLLI J. A., MACARIO K. Palynofacies and stable C and N isotopes of Holocene sediments from Lake Macuco (Linhares, Espírito Santo, southeastern Brazil): depositional settings and palaeoenvironmental evolution. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p.69-82. 2014

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; MACHADO, W.; NIZOLI, E.C. Taxas de sedimentação em estuário do Sudeste do Brasil, baseadas em assinatura geoquímica e histórico industrial, **Geociências**, v. 31, n. 1, p. 69-78, 2012.

MACÊDO, S, J; FLORES MONTES, M.J.LINS, I.C. Características abióticas da área In: BARROS,H.M.; LEÇA-ESKINAZI,E.; MACEDO,S.J.; LIMA.T. (editores). **Gerenciamento Participativo de estuários e Manguezais**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, p. 27-38, 2000.

MACHADO, T. **As insurreições liberais em Goiana**. (1817-1824). Recife: FUNDARPE, 1990. 217p

MAIER, R.I.; CRUZ, H.A. Logística Reversa: Gerenciamento Ambiental de Resíduos Gráficos - um Estudo em uma Microempresa de SC. **XI Simpósio de excelência em gestão e tecnologia**, 2014 .

MAIA, L. P; LACERDA, L.D; MONTEIRO, L. H. U; SOUZA, G. M. **Estudo das áreas de manguezais do Nordeste do Brasil: Avaliação das áreas de manguezais dos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco**. Universidade Federal do Ceará Instituto de Ciências do Mar - Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal – 56 p. 2005.

MACIEL, D.C.; SOUZA, J.R.B.de.; TANIGUCHI,S.; BÍCEGO, M.C.; ZANARDI-LAMARDO,E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a na urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. v.101 p. 429-433, 2015

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; ALVES, C. G. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environ. Earth Sci.**, v. 68, p. 1073-1087. 2013

MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M.– Characteristics Of The Sedimentary Organic Matter On The Inner And Middle Continental Shelf Between Guanabara Bay And São Francisco do Sul, Southeastern Brazilian Margin. *Continental Shelf Research*, 19(6):775-798. 1999

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6th ed. CRC Press, 1994. 811 p

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; PARAQUETTI, H. H. M.; PAIVA, E.C.; VILLAS BOAS, R. C. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**.v. 61 n. 57, 1998.

MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. **Environment Science Technology**, v.33, p.3091-3099, 1999.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J.P.H.B.; FERRAZ, E.S.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; MOREIRA, M.Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. 2009. 144 p.

MARTINS, C.C.; BÌCEGO,M.C.; MAHIQUES; M.M.; FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; MONTONE, R.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n.5, p. 452–458, 2011

MARTINS, C.C.; BÌCEGO,M.C.; ROSE,N.L.;TANIGUCHI,S.; LOUREIRO,R.A.; MAHIQUES, M.M.; MONTONE,R.C. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v.158,p. 192–200. 2010

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils, **Environmental. Pollution**.v.111, p.429-435.2001

MAUAD, C.R.; WAGENER, A. de. L.R.; FARIAS, C.de.O.; RUIZ, N. M. S CARREIRA, R.S.; VASCONCELOS, C.; GODOY, J.M.;MENEZES, S. M. C. de.; SCOFIELD, A. de .L Reconstructing Historical Changes in Combustion Patterns by Means of Black Carbon and PAH Evaluation in Dated Sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, n. 11, p.1818-1831, 2013.

MENOR, E.A.; AMARAL, A.J.R. A transição Santoniano-Maastrichtiana da Bacia Pernambuco- Paraíba: Revisão Estratigráfica. XVII Simp. De Geol. Nordeste, Fortaleza (CE). 1997.

MENOR, E.A, MENEZES, P., SANTOS A. MORAES A.S, Relações C/N da matéria Orgânica em Pelitos de um Ecossistema Lacustre Insular: Lagoa da Viração, Ilha de Fernando de Noronha, Brasil. In: **VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**, 2001, Curitiba. Resum. Expand,4p.(CD ROOM)

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentar organic matter. **Chemical Geology**. v.114, p. 289-302,1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**. v. 27, p.213–250.1997

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. v. 34, p. 261–289. 2003

MEYERS, P.A., ISHIWATARI, R., Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v.20, p.867-900. 1993.

MIRANDA, L. B., CASTRO, B. M.; KJERFVE, B.; **Princípios de oceanografia física de estuários**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. 424p.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and diesel vehicles. **Environment Science Technology**, v.32, p.450-455, 1998.

MOZETO A.A. **Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais pesados**: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. São Carlos, FAPESP, Relatório Técnico-científico, 2001,86 p.

MOZETO, A.A. Sedimentos e particulados lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas. In: Bicudo, C.E.M. & Bicudo, D.C. (orgs.) **Amostragem em Limnologia**. São Carlos: RIMA Editora. p. 295-341, 2004

MOOK W. G.; VRIES J.J. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications. **International Agency of Atomic Energy**. v.1, 2001

NASCIMENTO, L. **História da Imprensa de Goiana**. 1 ed. Recife, UFPE,1970

NEFF, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects. **Applied Science Publishers**, London, 1979, 262 p.

NERY, J. R. C Determinação da taxa de sedimentação na foz do Rio Amazonas usando o ²¹⁰Pb como geocronômetro. 2009. Tese (Doutorado em Geologia Regional) Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2009.156p

OLIVEIRA, L.T. **Aspectos hidrogeológicos da região costeira Norte de Pernambuco – Paulista a Goiana**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.119p

OLIVEIRA, M.F.de, SACZK, A. A; OKUMURA, L. L; STRADIOTTO, N.R. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. **Eclética Química**, vol. 27, n. 1. 2002

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais - Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. **Revista Virtual Química**. v.3, n.2, p.88-102, 2011.

OLIVEIRA, T.R.S.de **Geoquímica sedimentar e ecologia de foraminíferos bentônicos no estuário do rio Timbó, município de Paulista, Pernambuco**: Análise multidisciplinar. 2015. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

OLIVEIRA, T.S.; BARCELLOS, R.L.; SCHETTINI, C. A.F.; CAMARGO, P.B. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, v.14, n.3, p. 399-411. 2014

ORTIZ J.E.; TORRES T.; DELGADO, A.; JULIÀ, R.; LUCINE, M.; LLAMAS, F.J.; REYES, E.; SOLER, V.; VALLE, M. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. **Org. Geochem**, v. 35, p.1243-1260, 2004

PACHECO, J W F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. 76 p.

PARAQUETTI, H. H. M. AYRES, G. A.; ALMEIDA, M. D.de; MOLISANI, M.M.; LACERDA, L. D. de. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. **Water Research**, v.38, p.1439-48, 2004.

PEREIRA, J.C.; GUIMARÃES-SILVA., A.K.; NALINI JUNIOR, H. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1249-1255, 2007.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. V. OLIVEIRA, A. S., BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.6, p.765-773, 2000.

PERILLO, G. M. E, PICCOLLO, M.C, PINO-QUIVIRA, M. **Estuaries of South America: Their Geomorphology and Dynamics**, IV Serie: Environmental science (Berlin, Germany), 1999. 221p

PESSENDA, L.C.R.; LISI, C.S.; GOUVEIA, S.E.M. Laboratório de ¹⁴C. **Técnicas e Aplicações em Estudos Paleoambientais**. 1998, 42p

PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F.; TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, n.17/18, p.1307-2319, 1993.

PIES, C.; HOFFMANN, B.; PETROWSKY, J.; YANG, Y.; TERNES, T.A.; HOFMANN, T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. **Chemosphere**. v.72, p.1594 -1601. 2008.

POLETO, C.; CARDOSO, A.R. Concentrações de Zinco e Níquel em Sedimentos Urbanos de Trinta Municípios do Rio Grande do Sul: Riscos aos Recursos Hídricos Estaduais. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos** v. 17 n.3, p. 93-100, 2012.

QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D.; WANG, Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Environ. Int.** v.32, p.28–33.2006.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, 2000.

RAMALHO, J.F.G.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 23, p971-979, 1999

RAFAEL, L.M.; BARBOSA NETO, M. V.; GIRÃO, O; NÓBREGA, R.S. Análise da dinâmica climática associada a zonas potenciais de inundação enquanto fatores condicionantes das cheias ocorridas em julho de 2011 na Bacia do Rio Goiana, Estado de Pernambuco. **Caminhos de Geografia**, v.16, n. 55, p.47-60, 2015.

RANKAMA, K.; SAHAMA T. G. **Geochemistry**, Chicago.1952.912p

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 44: 48-62. 2002.

REN. C.; WU, Y.; ZHANG, S.; WU,L.L.; LIANG, X.G.; CHEN, T.H.; ZHU, C.Z.; SOJINU, O. S.; WANG, J.Z. PAHs in sediment cores at main river estuaries of Chaohu Lake: implication for the change of local anthropogenic activities. **Environ Sci Pollut Res.** v.22, p.1687–1696. 2015

ROCHA, B.C., SILVA, H.P., MELO, A.L., SILVA, H.D.B., DOS ANJOS, C.S., Análise temporal através do sensoriamento remoto no estuário dos rios Goiana e Megaó. In: IX **Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão**. UFRPE, Recife. 2009.

RONQUIM, C. C. **Queimada na colheita de cana-de-açúcar: impactos ambientais, sociais e econômicos**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 45 p.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments, Part II. Evaluation of environmental impact. **Environmental Technology Letters**, v. 1, p. 506 - 517. 1980.

SALOMONS,W; FORSTNER,U. **Metals in the Hydrocycle**. Springer-Verlag: Berlim, 386 p, 1984.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. **Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments. Risk Assesment of Delayed and Non-Linear Responses**. Heidelberg: Springer- Verlag, 1995, 352p.

SALIOT, A. Marine organic biogeochemistry. **Oceanis**, v. 20, n. 1-2, p. 1-197, 1994.

SANTOS, J.C.A. dos. **Paleogeografia e paleoambientes do baixo curso do rio Ivaí- PR**. 2013. Dissertação (mestrado em geografia)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2013

SANTOS, S.N.; LAFON, J.M.; CORREA, J.A.M .; BABINSKI, M.; DIAS, F. F.; TADDEI, M.H.T Distribuição e Assinatura Isotópica de Pb em Sedimentos de Fundo da Foz do Rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém - Pará).**Química Nova**, v. 35, n. 2, p.249-256, 2012

SANTOS, I.R.; BURNETT, W.C.; GODOY,J;M Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis, and perspectives. **Brazilian Journal of Oceanography**, v.56, n.2, 2008.

SANTOS, A.M. DOS; GALVÍNCIO; J.D; MOURA, M.S.B.de. Homogeneização da precipitação pluviométrica na Bacia Hidrográfica do Rio Goiana - PE, com método de análise de agrupamento. **RBGF – Revista Brasileira de Geografia Física**. Recife-PE, v.1, n.1 p.14-27, 2008.

SANTOS, R. H. A. **Avaliação dos níveis de hidrocarbonetos na água e sedimentos do Canal de Santa Cruz-PE**. 2015. TCC (Graduação em Biologia ambiental). Universidade federal de Pernambuco, Recife. 2015, 54p.

SARAIVA; V.K.; NASCIMENTO; M.R.L.; PALMIERI.; H,E,L.; JACOMINO V.M.F
Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: Sub-Bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco **Quím. Nova** v.32 n.8, 2009

SHEPARD F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal Sedimentary Petrology**, 24:151-158.1954.

SIFEDDINE, A.; WIRRMANN, D.; ALBUQUERQUE, A.L.S.; TURCQ, B.; CORDEIRO, R.C.; GURGEL,M.H.C; ABRÃO, J.J. Bulk composition of sedimentary organic matter used in palaeoenvironmental reconstructions: examples from the tropical belt of South America and Africa. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology**, v. 214, n.1-2, p. 41-53. 2004.

SILVA, A.L.M.; REZENDE. E. C. Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.292, p.121-128. 2002.

SILVA, J.B. **Sensoriamento remoto aplicado ao estudo do ecossistema manguezal em Pernambuco** 2012. Tese (Doutorado em Geografia). Universidade Federal de Pernambuco Recife, 2012,188p.

SILVA, J.L.da; QUITERIO, S.L; ESCALEIRA, V; BELLIDO, A.V; ARBILLA,G. Metais traço no material particulado proveniente das emissões de veículos movidos a diesel num terminal rodoviário **XI Encontro da SBQ-Rio de Janeiro**. Universidade Federal Fluminense, 2007.

SILVA, P. R. P. B.: VIANNA, J. S. M. P.: GARLIPP, A. B.: SOUZA NETO, J. A.: SANTOS, E. J. Mapeamento geológico e levantamento geoquímico ambiental em sedimento de fundo na área da mineralização de Pb-Ba de Camutanga (PE). **Estudos Geológicos** (UFPE), v. 20, p.35-47. 2010.

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

SILVA P.S.C., DAMATTO S.R., MALDONADO C., FÁVARO D.I.T., MAZZILLI B.P. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State coast, **Brazil. Marine. Pollution. Bulletin**, v. 62, p.1130–1139. 2011

SILVA, S. M.T; BERETTA, M; E TAVARES,T.M Diagnóstico da Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos de Mesolitoral da Baía de Todos os Santos, Brasil. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais** (GESTA) , v. 2, n. 2, p. 193-204, 2014.

SILVA, T.R.; LOPES, S.R.P.; SPORI, G.; KNOPPERS, B.A.; AZEVEDO, D.A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system, **Microchemical Journal** v.109, p. 178–188, 2013.

SMOL, J.P. **Pollution of lakes and rivers: a paleoenvironmental perspective**. 2 ed. 383p. 2008.

SOARES, H.M.V.M; BOA VENTURA, R.A.R; MACHADO, A.A.S.C; ESTEVES, J.C.G.S Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave River basin (Portugal): multivariate analysis of data. **Environmental Pollution**, v.105, p.311-323.1999

SOCLO, H.H., GARRIDES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin** v.40, n.5, p. 387–396.2000
SOFOWOTE, U.M.; MCCARRY, B.E.; MARVIN, C.H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. **Environ Sci Technol**, v.42 n.16, p.6007–6014. 2008.

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

SOUZA, S. G. V; SILVA, G B, LIMA, F. L. V. G. – **GOIANA CIDADE HISTÓRICA**. Secção de História de Goiana. – Goiana: SECEDI, 2010, 1ª ed., 100 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley & Sons, 1994.

STOUT, S. A.; UHLER, A. D.; MACCARTHHY, K. J.; EMSBO-MATTINGLY, S. D. Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: **Introduction to Environmental Forensics**, B.L. Murphy and R.D. Morrisson (eds.). Ac academic Press, San Diego, California, EUA. 2002

SUGUIO, K. **Introdução a sedimentologia**. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 1973. 317 p.

TALLEY, J.W.; GHOSH, U.; TUCKERS, S.G.; FYREY, J.S.; LUTHY, R.G. Particle-Scale Understanding of the Bioavailability of PHAs in sediment. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.3 p.477-483, 2002

TESSLER, M. G.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; FUKUMOTO, M. M.; CIAPINA, E M P. Sedimentation rates and contamination levels by heavy metals at the shallow sedimentary columns from Santos estuary and bay, SP. Brazil. **Journal of Coastal Research**, v.39 p. 713-717. 2006.

TERANES, J. L.; BERNASCONI, S. M. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by ¹⁵N values in lake organic matter—a study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. **Limnology. Oceanography** v.45 p.801–813.2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844-851, 1979.

TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: TILLER, K.G. **Advances in soil science**. New York: Springer, v.9, p.113-114.1989.

TRUMBORE, S. E. Age of soil organic matter and soil respiration: radiocarbon constraints on belowground C dynamics. **Ecological Applications**, v.10, n. 2, p. 399 – 411, 2000.

USUI, T.; NAGAO, S.; YAMAMOTO, M.; SUZUKI, K.; KUDO, I.; MONTANI, S.; NODA, A.; MINAGAWA, M. Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios. **Marine Chemistry** v. 98, p. 241-259. 2006.

UNEP-United Environment Programme. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference. Methods for Marine. Pollution. Studies.** 1991.97p

VALKIRS, A.O.; SELIGMAN, P.E; HASLBECK, E.; CASO, J.S. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p. 763-779. 2003.

WANG, Z.; FINGAS, Y.Y.M.; SHU, L.; SIGOUIN, M.; LANDRIAUT, P.; LAMBERT, R.; TURPIN, P.; COMPAGNA, J. M. Quantitative characterization of PHAs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs- the 1994 Mobile burn study. **Environmental Science Technology**, v.33, n.18, p.3100-3019,1999

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; CHEN, R.F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**. v. 42, p. 1139–1149, 2001.

WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. v. 52, p.129–138, 2006.

WETZEL, R. G. **Limnologia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993. 919 p.

WEIJDEN, C. H. V Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor.**Marine Geology**, v. 184, p.167-187, 2002

WILLIAMS, N.; BLOCK K.A Spatial and vertical distribution of metals in sediment cores from Rio Espiritu Santo estuary, Puerto Rico, United States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1 p.445-452, 2015.

YANG, G.P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environ. Pollut.**, v. 108, p. 163-171, 2000.

YUNKER M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Org Geochem**, v.33, p.489–515, 2002.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v.34, p.1429–1454. 2003

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. v. 38, n. 4, p. 261-267. 1999.

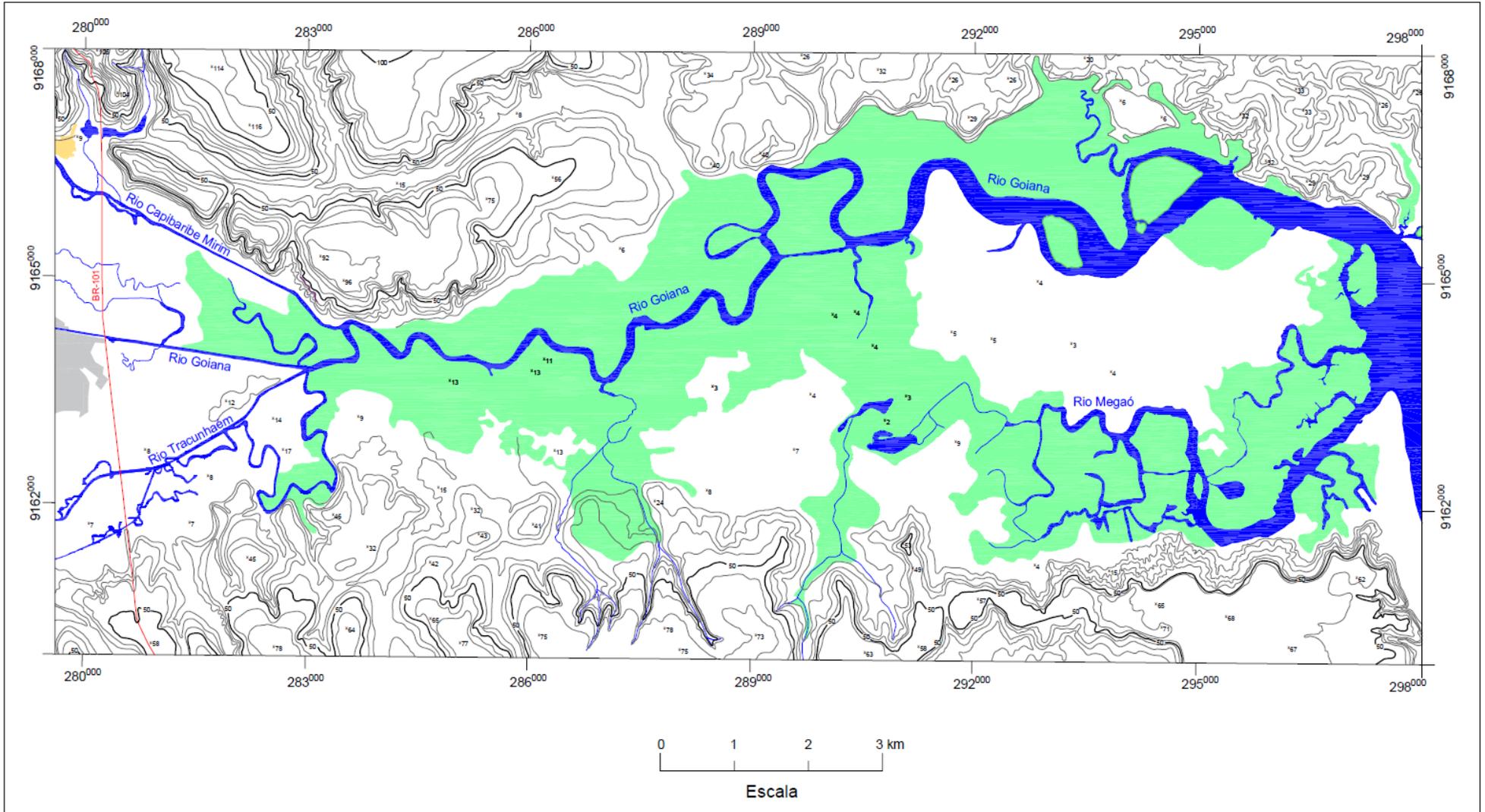
ZAMPERLINNI, C.M.G., SILVA-SANTIAGO, M., VILEGAS, W. Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A** , v. 889, p. 281-289, 2000.

ZANELLO, S.; MELO,V.F.; NAGATA, N.; MARTINS, E.; CANZI, E.F.; PAPI, M.P Elementos Traço(ETs) em solos contíguos às rodovias BR 277 e BR 376 entre Curitiba e Ponta Grossa-PR. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciências do solo**. Natal- RN, 2015

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X., Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution** v. 153, p.594-601.2008.

ZHANG, F.; ZHANG, R.; GUAN, M.; SHU,Y.; SHEN, L.; CHEN, X.; LI, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Pb isotopic ratios in a sediment core from Shilianghe Reservoir, eastern China: Implying pollution sources. **Applied Geochemistry** v. 66, p. 140-148,2016

Anexo: Mapa de curva de Nível do estuário do Rio Goiana



Fonte: Base de dados carta da SUDENE: Folha Acaú-Itamaracá,1972