

Universidade Federal Rural de Pernambuco
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio
Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca –
Pernambuco.

ÍTALA GABRIELA SOBRAL DOS SANTOS

RECIFE

2018

Universidade Federal Rural de Pernambuco
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio
Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca –
Pernambuco.

ÍTALA GABRIELA SOBRAL DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da
Universidade Federal Rural de Pernambuco
como exigência para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alex Souza Moraes

Co- orientador: Prof. Dr. Vicente de Paulo

RECIFE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

S237e Santos, Ítala Gabriela Sobral dos.
Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio Tatuoca,
Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca – Pernambuco / Ítala Gabriela
Sobral dos Santos. – Recife, 2018.
47 f.: il.

Orientador(a): Alex Souza Moraes.
Coorientador(a): Vicente de Paulo da Silva.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, BR-PE, 2018.
Inclui referências.

1. Poluição 2. Metais pesados 3. Impacto ambiental 4. CIPS I. Moraes,
Alex Souza, orient. II. Silva, Vicente de Paulo da, coorient. III. Título

CDD 620.8

Universidade Federal Rural de Pernambuco
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio
Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca –
Pernambuco.

ÍTALA GABRIELA SOBRAL DOS SANTOS

Dissertação julgada adequada para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Ambiental. Defendida e
aprovada em 23 de fevereiro de 2018 pela
seguinte Banca Examinadora.

Prof. Dr. Alex Souza Moraes
Orientador (DTR/ UFRPE- UACSA)

Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda
Membro interno (DTR/ UFRPE)

Prof. Dr. Gabriel Rivas de Melo
Membro externo (DEINFO/ UFRPE)

Prof. Dr. Ramon Cantalice
Coordenador

*O que sabemos é uma gota;
o que ignoramos é um oceano
Isaac Newton*

Dedico este trabalho à minha família e ao meu noivo que esteve comigo durante esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, porque sem ele nada é possível.

Aos meus pais Edilson Santos e Rosyane Santos, minha irmã Isla Sobral pelo apoio e motivação.

Ao meu noivo Alex Lira, pelo apoio e companheirismo sempre.

Ao meus companheiros de laboratório Ana Paula Gondra, Emmanuelle Lorena e Fabricio Gabriel pelos conhecimentos trocados no laboratório.

Ao Citar pelo acolhimento e por ter colaborado para o meu aprimoramento científico.

E ao Prof. Romildo Morant, pela paciência, por ter cedido o laboratório para a pesquisa, pela amizade, aos conhecimentos trocados e as fofocas da novela. Sem contar, por ter topado a empreitada de escrevermos o livro na equipe do pacto.

Ao meu orientador Alex Moraes, por ter se mostrado um grande amigo nessa experiência de 2 anos e pela orientação.

RESUMO

SANTOS, Ítala Gabriela Sobral dos Santos. Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca – Pernambuco. 2018. 47f. Dissertação (Mestrado Acadêmico) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

O rio Tatuoca está inserido no Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS), que antes da construção do porto era destinado a cultura de cana-de-açúcar e atividades de pesca. Nos últimos anos, o rio vem sofrendo impactos antropogênicos diretos advindos do porto. O presente estudo tem por finalidade analisar a qualidade de sedimentos do Rio Tatuoca observando e comparando a evolução das espécies químicas presentes em testemunhos coletados com base nos metais As, Cr, Cu, Pb e Zn. A pesquisa foi baseada em duas coletas (2010 e 2017), em cinco pontos, utilizando o amostrador de percussão I com 25 cm e intervalos de 5cm, e aplicação de índices geoquímicos (Índice de Carga de Poluição (ICP), Fator de Enriquecimento (FE) e Índice Geoquímico (IGeo) para aferição da qualidade ambiental dos sedimento e os metais foram analisados pelo Laboratório Geosol-Lakefield, e a Análise de componentes principais para avaliação da associação geoquímica. Com base nos resultados obtidos, foi observado que a média das concentrações totais dos pontos analisados nenhum metal apresentou valor superior ao limite estabelecido pelo Conama 454/12, porém os metais Cu e Zn ultrapassaram estes valores na camada superficial do sedimento em alguns dos pontos estudados. Quanto ao ICP, variou de moderadamente poluído a poluído em ambas as coletas. Quanto ao FE e IGeo foram fortemente marcados pelos metais Cu e Zn como moderadamente poluído. Os resultados das análises dos sedimentos compreenderam 23 elementos químicos (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Co, La, Li, Mo, Sr, V, Y e Zr), desta forma a ACP revelou que os metais tiveram comportamentos distintos entre as coletas, podendo estar correlacionado com o período de maior impacto antrópicos durante a construção do dique. Foi possível concluir que tais resultados delinearam zonas de maior influência dos elementos de origens pedológicas distintas, ou de atividades portuárias existentes no local, que afetaram os sedimentos depositados ao longo do tempo no rio Tatuoca. De maneira geral, este estudo contribuiu para o monitoramento do sedimento com a evolução do tempo, visto que as concentrações médias das espécies químicas coletadas reduziram, e estar correlatado com os impactos na construção do dique, ou seja, temporada em que o rio sofreu interferência direta das atividades do complexo portuário e do estaleiro de forma mais efetiva. Em conjunto a isso, as atividades portuárias e a contribuição do material terrígeno, afetam diretamente no compartimento estudado. Diante de todos os resultados, faz-se necessário o monitoramento periódico da área para evitar e mitigar efeitos de maior gravidade ao meio ambiente.

Palavras-chave: Poluição, metais pesados, impacto ambiental, CIPS

ABSTRACT

SANTOS, Ítala Gabriela Sobral dos Santos. Study of the temporal variation of the sediment quality of the Tatuoca River, Suape Industrial Port Complex, Ipojuca - Pernambuco. 2018. 47f. Dissertation (MSc) - Graduate Program in Environmental Engineering, Federal Rural University of Pernambuco, Recife, 2018.

The Tatuoca River is part of the Suape Harbor Industrial Complex (CIPS), which used to be used to grow sugarcane and fishing activities before the construction of the port. In recent years, the river has suffered direct anthropogenic impacts from the port. The present study aims to analyze the quality of Tatuoca River sediments by observing and comparing the evolution of the chemical species present in the collected samples based on metals As, Cr, Cu, Pb and Zn. The research was based on two collections (2010 and 2017) in five points, using percussion sampling (25cm) with 5cm intervals, and application of geochemical indexes (Pollution Loading Index (CPI), Enrichment Factor (FE) and Index Geochemical (IGeo) to assess the environmental quality of the sediment and metals were analyzed by the Geosol-Lakefield Laboratory, and Principal Component Analysis for geochemical association assessment. Based on the results obtained, it was observed that the average of the total concentrations of the analyzed points no metal presented a value higher than the limit established by the Conama 454/12, but Cu and Zn metals exceeded these values in the superficial layer of the sediment in some of the studied points . Regarding the ICP, it ranged from moderately polluted to pollute in both collections. The FE and IGeo were strongly marked by Cu and Zn metals as moderately polluted. The results of the analysis of the sediments comprised 23 chemical elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Co, La, Li, Mo, Sr , V, Y and Zr). In this way the PCA revealed that the metals had different behaviors between the collections, being able to be correlated with the period of greater anthropic impact during the construction of the dam. It was possible to conclude that these results delineated zones of greater influence of the elements of different pedological origins, or of existing port activities at the site, that affected the sediments deposited over time in the Tatuoca river. In general, this study contributed to the monitoring of the sediment with the evolution of the time, since the average concentrations of the collected chemical species reduced, and to be correlated with the impacts in the construction of the dam, that is, season in which the river suffered interference direct the activities of the port complex and the shipyard more effectively. Together with this, the port activities and the contribution of the terrigenous material, affect directly in the studied compartment. In view of all the results, it is necessary to periodically monitor the area to avoid and mitigate effects of greater gravity to the environment.

Key words: pollution, heavy metals, environmental impact,

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização do rio Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape.	21
Figura 2 - Amostrador a percussão	22
Figura 3 – Teores de arsênio nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.	28
Figura 4 – Teores de cromo nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca	29
Figura 5 – Teores de cobre nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca	30
Figura 6– Teores de níquel nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.	30
Figura 7– Teores de chumbo nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca	31
Figura 8– Teores de zinco nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.....	32
Figura 9 – Mapa com os isotores de arsênio para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017	32
Figura 10 – Mapa com os isotores de cromo para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.	33
Figura 11 – Mapa com os isotores de cobre para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.	33
Figura 12 – Mapa com os isotores de níquel para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.	34
Figura 13 – Mapa com os isotores de chumbo para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.....	34
Figura 14 – Mapa com os isotores de zinco para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.	34
Figura 15- Correspondente ao fator de enriquecimento do sedimento coletado no rio Tatuoca em 2010.	36
Figura 16- Correspondente ao fator de enriquecimento do sedimento coletado no rio Tatuoca em 2017.	37
Figura 17 - Classificação referente aos valores de índice de geoacumulação, para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para amostras de sedimento do rio Tatuoca, nos períodos de 2010 e 2017.	38
Figura 20 – Análise de Componentes Principais – 2017.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Média da concentração das cinco sub-amostras (0-25 cm) dos elementos químicos presentes nos pontos amostrais de sedimentos do rio Tatuoca, Pernambuco, nos períodos de 2010 e 2017 em mg/kg (media \pm desvio padrão), valores orientadores e outros portos em mg/kg. 26

Tabela 2 - Classificação referente aos valores de índice de carga poluidora, para amostras de sedimento do rio Tatuoca, nos períodos de 2010 e 2017.... 35

AGRADECIMENTOS.....	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	14
REFERÊNCIAS.....	17
ARTIGO CIENTÍFICO	19
INTRODUÇÃO	19
METODOLOGIA.....	20
RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS.....	42

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, com o aumento da industrialização e a falta de estrutura das cidades, grande parte dos esgotos são lançados nos corpos hídricos gerando alterações nos componentes abióticos ou biocenóticos dos ecossistemas. Além destes, outras fontes de resíduos são lixiviados para os rios através das chuvas, como os pesticidas usados na agricultura (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014), favorecendo a poluição da água e do sedimento. Sendo está definida conforme Gouve et al. (2015, p.3):

“A poluição sedimentar é o resultado de acúmulos de partículas suspensas na água, como: partículas de solo ou produtos químicos insolúveis, orgânico ou inorgânico. Estas podem poluir de várias formas: bloqueando a entrada dos raios solares na água, prejudicando a realização da fotossíntese e dificultando a capacidade dos animais aquáticos em se alimentar.”

É de fundamental importância a investigação dos dois compartimentos, água e sedimento, para obter conhecimento visando o estabelecimento de procedimentos gerenciais no sentido de elevação da qualidade ambiental dos sistemas.

Porém, a análise da água acarreta algumas dificuldades, por exemplo, a hidrodinâmica do corpo hídrico. Visto que com a variação da vazão do rio haverá uma dispersão gradativa ou exponencial do poluente, decorrendo assim prejuízo ao estudo, pois os poluentes serão facilmente disseminados. No entanto, o sedimento tem característica semi-estática, há um leve carreamento superficial do material presente na faixa mais elevada do sedimento face ao fluxo de água do rio. Além do mais, tal carreamento pode ser significativo devido a tendência dos agentes tóxicos precipitarem e acumularem no sedimento por tempo indeterminado (SCHEPIS et al., 2016). Desta forma, o sedimento pode ser considerado mais estável do que a água.

Outra razão para o estudo deste compartimento está relacionada aos organismos residentes no sedimento, podendo ser observados danos mais

severos. Estes organismos sofrem interferência direta do agente tóxico, através dos seus processos metabólicos, como a alimentação e respiração (GERN; LANA, 2013).

Dentre os inúmeros poluentes que podem ser disponibilizados nos ecossistemas aquáticos, os mais preocupantes são os metais pesados, devido as suas características de persistência no ambiente e a fácil bioacumulação nos organismos e plantas aquáticas, que conseqüentemente são transferidos ao longo da rede trófica, ou seja, a biomagnificação (XIN et al., 2017; XIAO et al., 2015). E a existência destes metais está atrelada à composição geológica natural, ou seja, originado das rochas, a atividades antropogênicas (HARANGI et al., 2017).

No entanto, estes poluentes quando adsorvidos no sedimento podem ser constantemente re-disponibilizados através de processos naturais e antrópicos, por exemplo, o curso da água e as dragagens respectivamente.

Segundo a resolução Conama n^o 001 (1986) define impacto ambiental como:

“Para efeito desta Resolução, considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais.”

Os principais problemas ambientais decorrentes da operação do porto são: os resíduos das atividades; o efeito tóxico das tintas utilizadas nas embarcações para evitar a incrustação de organismos aquáticos; a água de lastro pode ser uma via de contaminação para os organismos aquáticos da região possibilitando que atinjam diferentes níveis tróficos; poluição do ar

através da queima dos insumos energéticos utilizados nos navios (BEZERRA et al., 2016).

Visto que os impactos gerados na construção dos portos, o compartimento escolhido para ser estudado foi o sedimento, definido como: “partículas derivadas de rochas ou materiais biológicos que foram transportados por material fluido ou sólido suspenso ou depositado a partir da água” (HOROWITZ, 1985).

Os sedimentos podem ser considerados compartimento de acumulação espécies químicas poluentes ou não, desta forma tornam se bons indicadores de poluição ambiental, permitindo o reconhecimento de impactos antrópicos através das espécies químicas encontradas. Também podem agir como catalizador, carreador e fixador de agentes poluidores (MOURA, 2014). Em conjunto a isso, os metais têm grande afinidade com sedimentos finos < 63 µm e suas concentrações são dependentes pelos processos intrínsecos deste compartimento como o transporte e deposição dos sedimentos (MARX; KAMBER, 2014).

Porém, o sedimento precisa ser visto como um compartimento dinâmico, devido aos organismos aquáticos e as características físico-químicas que permitem a disponibilidade destes metais novamente na água. Este processo, favorece a bioacumulação destes poluentes em animais como por exemplo, os moluscos bivalves que são organismos filtradores, podendo acumular nos seus tecidos até 10.000 vezes que a concentração no sedimento (FERREIRA et al., 2013).

O presente estudo tem por finalidade analisar a qualidade dos os sedimentos do Rio Tatuoca observando e comparando a evolução das espécies químicas presentes em testemunhos coletados em com base nos metais As, Cr, Cu, Pb e Zn.

REFERÊNCIAS

BEZERRA, A. P. X. G. et al. Comparative analysis of the environmental impacts of port activities in Pernambuco ports. *Geama Journal*, v. 2, n. 4, 2016.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº001. Diário Oficial da União 17 fev 1986.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 12, p. 1296-1301. 2014.

FERREIRA, M. S. *et al.* Contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna* da costa brasileira. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 43, n. 6, p. 1012-1020, 2013.

GERNE, F.R.; LANA, P.C. Reciprocal experimental transplantation to assess effects of organic enrichment on the recolonization of benthic macrofauna in a subtropical estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v. 67, n. 1-2, p. 107-120, 2013.

GOUVE, H. A. C. *et al.* A relevância do tema água no ensino de ciências. *Revista Monografias Ambientais – REMOA*, v. 14, p. 157-171, 2015.

HARANGI, S. *et al.* Accumulation of Metals in Juvenile Carp (*Cyprinus carpio*) Exposed to Sublethal Levels of Iron and Manganese: Survival, Body Weight and Tissue. *Biological Trace Element Research*, v. 177, n. 1, p. 187-195, 2017.

HOROWITZ, J. A primer on trace metal- sediment chemistry. United States Geological survey water-supply paper, p 72, 1985.

MARX. S. K., KAMBER, B. S. Trace-element systematics of sediments in the Murray–Darling Basin, Australia: Sediment provenance and palaeoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity. *Appl Geochem*, v. 25, n. 8, p. 1221 – 1237, 2014.

MOURA, L. S. Avaliação da qualidade ambiental da água e sedimento de quatro mananciais de abastecimento público do estado de Goiás. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, 2014. 99f.

SCHEPIS, W. R.; MEDEIROS, T. V.; SILVA, S.A.; ABESSA, D.M.S. Toxicidade Aguda e Contaminação por Metais em Sedimentos do Rio dos Bugres, Ilha De São Vicente, SP. Braz. J. Aquat. Sci. Technol. v. 20, n. 1, 2016.

XIAO, R. *et al.* Fractionation, transfer, and ecological risks of heavy metals in riparian and ditch wetlands across a 100-year chronosequence of reclamation in an estuary of China. Science of the Total Environment, v. 517, p. 66-75, 2015.

XIN, K. *et al.* Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. Chemosphere, v. 175, p. 473-481, 2017.

ARTIGO CIENTÍFICO

Estudo da variação temporal da qualidade dos sedimentos do Rio Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape, Ipojuca – Pernambuco.

Ítala Gabriela Sobral dos Santos; Romildo Morant de Holanda; Edmilson Santos de Lima, Fabricio Ângelo Gabriel, Alex Souza Moraes.

INTRODUÇÃO

O Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS), localizado na região metropolitana de Recife, município do Cabo de Santo Agostinho, é o responsável pela significativa atividade econômica na região (LEMONS; CARVALHO; ZANARDI-LAMARDO, 2014). Porém, sua construção acarretou em inúmeros impactos ambientais como a degradação e modificação de habitats e distribuição de espécies. É considerado um grande centro industrial na região pelo fato de contribuir no desenvolvimento econômica local, sendo uma das principais atividades a navegação de cabotagem (BEZERRA et al., 2016).

O CIPS é caracterizado pela modernidade da sua estrutura e pela logística composta por rotas internacionais, com regiões marítimas industrialmente desenvolvidas (CASTRO; ALMEIDA, 2012). Devido a isso, vem se estabelecendo na região por conta dos empreendimentos de grande porte fortalecendo a atividade econômica do porto gerada pelo o estaleiro e a petroquímica Refinaria Abreu e Lima e Petroquímica Suape (MORETTI; COX, 2016).

O complexo estuarino de Suape é composto pelos rios Massagana, Tatuoca, Ipojuca e Mereve. O rio Tatuoca possui 18 km² de superfície e antes da construção do porto, o local era destinado a cultura de cana-de-açúcar. Arelado a isso, são associadas inúmeras consequências como o uso indiscriminado de defensivos agrícolas, através da lixiviação que contribui para a contaminação do rio, e queimadas para controle de pragas (SANTOS et al., 2016).

A geoquímica dos sedimentos é fortemente afetada pela composição química das suas rochas de origem, podendo ocasionar no aumento das concentrações de fundo de elementos tóxicos como Cr, Ni e V (BÁBEK et al.,

2015). Outro fator que pode contribuir para o intemperismo das rochas são as inundações e através delas há o aporte maior de poluentes no sedimento (AL-TAANI et al., 2015).

Os sedimentos podem ser considerados compartimentos de acumulação de espécies químicas devido a sua alta estabilidade e baixa variabilidade, possibilitando uma avaliação fidedigna da contaminação temporal e espacial (COSTA et al., 2016). Estes metais contidos no sedimento sofrem adsorção, dessorção, redução-oxidação, teor de matéria orgânica, propriedade hidroquímica, atividade biológica e processo diagenéticos (MONDAL et al., 2018; RANJAN et al., 2018). Os metais são adsorvidos na fração fina no sedimento tornando parte do ciclo do sedimento em suspensão pela ação das marés, favorecendo o deslocamento de elementos de um local para outro (DE MELO, 2015).

Devido a interconectividade sedimento-água, as camadas superiores do sedimento são as primeiras a serem afetadas por mudanças no meio aquático, de forma que atua como depósito ou fonte de metais traços, pois, através de sedimentos em suspensão, contaminantes retornam para a coluna de água (BAKARY et al., 2015; MARTÍN-TORRE et al., 2017). Por conseguinte, as dragagens realizadas periodicamente no porto acarretam a disponibilização de contaminantes através da suspensão do sedimento (PAIVA; ARAUJO, 2010).

Em comparação com outros contaminantes, metais pesados são geralmente persistentes, potencialmente prejudiciais, não biodegradáveis e acumulados em organismos vivos através da cadeia alimentar (BING et al., 2011). Esta biomagnificação é iniciada através da bioabsorção do poluente e ingestão de sedimentos (ABBAS et al., 2017).

Neste contexto, o presente estudo tem por finalidade analisar a qualidade de sedimentos do Rio Tatuoca observando e comparando a evolução das espécies químicas presentes em testemunhos coletados em zonas com reconhecido impacto das atividades portuárias com base nos metais As, Cr, Cu, Pb e Zn.

METODOLOGIA

Área de estudo

O Rio Tatuoca, é localizado no município de Ipojuca, Região Metropolitana do Recife, Estado de Pernambuco – Nordeste do Brasil. Está inserido no Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS) está situado na Nucleação Sul da Região Metropolitana do Recife, distante cerca de 40 quilômetros de Recife, localizado entre os municípios do Cabo de Santo Agostinho e de Ipojuca, com acesso a partir da BR-101 e da PE-60 (Figura 1). O rio Tatuoca, juntamente com o rio Massangana serve como limite entre os municípios de Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca, tendo como principais formadores os rios Tabatinga e Utinga de Baixo, ambos com nascentes no município de Ipojuca (CPRH, 1999).

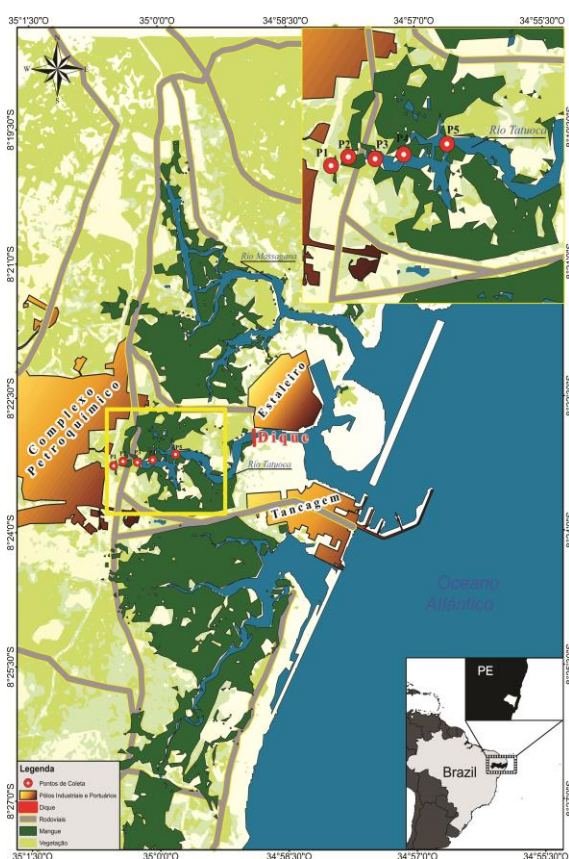


Figura 1 – Localização do rio Tatuoca, Complexo Industrial Portuário de Suape.

Coleta do material

As amostras foram coletadas em dois períodos, 2010 e 2017, para que desta forma seja avaliada a variação temporal da área, sendo os dados da coleta de 2010 extraído do banco de dados do laboratório. A metodologia utilizada foi realizada conforme os padrões e diretrizes estabelecidas pela US.EPA - United States Environmental Protection Agency (2001). A área de

estudo restringe-se às zonas estuarinas associadas à região do rio Tatuoca na RMR-SUL, através das análises de testemunhos de sedimento (Figura 1).

A evolução química e monitoramento das alterações das atividades portuárias, bem como níveis de contaminação toxicológica, foram investigados por testemunhos de perfil de fundo espaçados de cerca de 500 metros, sendo realizado com amostrador à percussão (PI 0204669-5 A2), até a profundidade de aproximadamente 50 cm, (Figura 2). Esses perfis foram seccionados por intervalos de 5 cm.

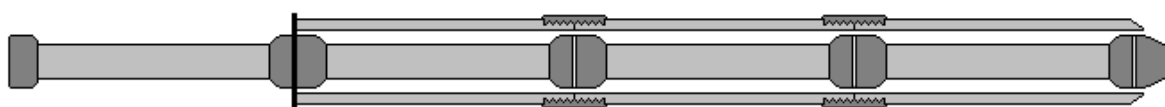


Figura 2 - Amostrador a percussão

Procedimento amostral

O protocolo foi seguido pelo USEPA (2001), as amostras foram colocadas em placas de petri estéreis e levadas para estufa por 48h a 50 °C, para remoção de toda umidade presente. Depois de secas as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em bancada até atingirem temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram desagregadas e homogeneizadas em almofariz de porcelana. Separou-se 10g de cada amostra que foram posteriormente enviadas ao Laboratório Geosol-Lakefield.

Posteriormente, as amostras foram maceradas e armazenadas em sacos plásticos estéreis para evitar contaminação da amostra. Sendo enviado para o laboratório GEOSOLO, este que utiliza uma alíquota de 1,0g de cada amostra solubilizada com água-régia em placa aquecedora a 100°C por 12 horas. Após este período as amostras foram deixadas em repouso até atingirem temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram filtradas, colocadas em balão volumétrico de 50ml e o volume aferido com solução de HNO₃ a 5%. As análises químicas foram efetuadas pela técnica de espectrometria de plasma de emissão atômica (IPC/AES), onde foram analisados os seguintes elementos: Al, Fe, Ca, K, Mg, P, Ti, Ba, Be, Cr, Cu, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Y, Zn, Zr.

Background

Para avaliar a extensão da poluição em determinada área, é comum utilizar concentrações regionais de metais pesados para calcular o background geoquímico. Sendo assim, foram utilizados valores de background baseados na pesquisa de Chagas (2003) com estudos realizados na área antes do barramento do rio Tatuoca, com exceção do elemento Arsênio que seguimos o background padrão da resolução Conama 454 (2012).

Análise dos dados

A análise dos dados sedimentológicos foi realizada por meio da elaboração de mapas digitais de distribuição dos elementos químicos mais representativos nas áreas e grau de toxicidade dos sedimentos flúvio-estuarinos superficiais atuais, através do software Surfer versão 8.0.

Para avaliar o efeito sinérgico entre os metais foi utilizado o *Pollution Load Index - PLI* (Índice de Carga Poluidora) obtido através do fator de concentração utilizando o padrão de referência internacional de Tomlinson et al. (2006),

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}$$

Sendo CF (Fator de concentração) = Me(amostra)/ Me (valor de referência); Me= concentração do metal. Onde $PLI < 0$ – o ambiente não está poluído; $0 < PLI \leq 1$ - moderadamente poluído; $1 < PLI \leq 10$ – poluído; $10 < PLI \leq 100$ - altamente poluído.

O fator de enriquecimento foi aplicado para avaliar o grau de enriquecimento do sedimento. Desta forma avaliando a poluição ambiental, ou seja, a contribuição antropogênica na região através da fórmula definida por Gresens (1967):

$$FE = \frac{(M_i/S_c)_{am}}{(M_i/S_c)_{ref}}$$

onde, FE é o fator de enriquecimento, $(M_i / S_c)_{am}$ é a razão entre o metal analisado e a concentração do elemento conservativo na amostra e $(M_i / S_c)_{ref}$ o valor de referência regional do metal analisado e do elemento conservativo. Sendo que $FE \leq 1$ - não enriquecido; $1 < FE \leq 3$ – levemente enriquecido; $3 < FE \leq 5$ - pouco enriquecido; $5 < FE \leq 10$ - moderadamente enriquecido; $10 < FE \leq 25$ – severamente enriquecido; $25 < FE \leq 50$ - fortemente enriquecido; $FE \leq 50$ - extremamente enriquecido (DUNG et al., 2013).

Para o Índice de Geoacumulação (I_{Geo}), proposto por Müller (1979), foi realizado o calculado por meio da seguinte fórmula:

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

Onde: C_n = a concentração do elemento “n” na fração do sedimento; B_n = o background geoquímico do elemento; 1,5 = a constante usada para minimizar possíveis variações do background, causadas por diferenças litológicas.

Quadro 1 - Categorias de Classificação e Classes dos Sedimentos pelo Índice de Geoacumulação, de acordo com Müller (1979).

CATEGORIAS	QUALIDADE DOS SEDIMENTOS	CLASSE
$I_{Geo} < 0$	Não Poluído	0
$0 \leq I_{Geo} \leq 1$	Não Poluído a Moderadamente	1
$1 \leq I_{Geo} \leq 2$	Moderadamente Poluído	2
$2 \leq I_{Geo} \leq 3$	Moderadamente a Fortemente Poluído	3
$3 \leq I_{Geo} \leq 4$	Fortemente Poluído	4
$4 \leq I_{Geo} \leq 5$	Fortemente a Muito Fortemente Poluído	5
$I_{Geo} > 5$	Muito Fortemente Poluído	6

A interferência dos outros metais no sedimento foi verificada através da análise de componentes principais (ACP). A ACP é uma ferramenta que possibilita analisar a similaridade do comportamento de distribuição dos metais e identificar as possíveis fontes de metais pesados na região (SANY et al., 2014; KE et al., 2017) através de suas associações geoquímicas. Desse modo,

foi aplicado no presente estudo para determinar o grau de poluição por metais pesados de ação litogênica e fontes antropogênicas.

Os mapas foram elaborados com o método de *krigagem* para a interpolação das curvas de isoteores e posteriormente foram montados num arquivo de contorno do rio Tatuoca elaborado para esse trabalho, através do software Surfer versão 8.0. Para identificar a assinatura geoquímica da área estudada e avaliar as interações entre os componentes químicos foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP), através dos softwares Minitab versão 15.0 e Origin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentração dos metais no sedimento

O histórico de atividades portuárias no rio Tatuoca pode ser vislumbrado nos perfis coletados em 2010, ano que foi construído o enrocamento a jusante do ponto P5, próximo ao porto de Suape. Dos diversos impactos sofridos pelo rio, destaca-se esse barramento que acarretou na alteração da hidrodinâmica do rio, sendo o escoamento da água através de tubulações (MORETTI; COX, 2016). A verificação das consequências para a dinâmica dos elementos químicos presentes nos sedimentos do rio Tatuoca pode ser verificado neste trabalho em escala temporal uma vez que se analisou pontos no ano de construção do enrocamento (2010) e nos mesmos pontos, sete anos depois (2017).

Assim, os resultados das análises dos sedimentos compreenderam 23 elementos químicos maiores e traço (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Co, La, Li, Mo, Sr, V, Y e Zr) que foram selecionados por terem relevância da composição local bem como importância ambiental no que concerne a comparação com a qualidade de outros rios locais, regionais e mundiais.

Para este trabalho todos os 23 elementos analisados foram utilizados nas interpretações necessárias através de análises estatísticas, porém para a composição da qualidade dos sedimentos, foi utilizado apenas os elementos analisados que contêm seus valores orientadores no guia da USEPA e pela resolução Conama 454/2012. Dessa forma, os teores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e

Zn que foram analisados em 5 níveis de profundidade (intervalos de 5 cm, totalizando 25 cm) em cada um dos 5 perfis (P1, P2, P3 P4 e P5) no rio Tatuoca, podem consultados na Tabela 1.

Ao analisar a média dos pontos dos metais analisados e com valores previstos no CONAMA nº454/ 2012, nenhum atingiu o limite 1 em ambas as coletas, estando todos abaixo do limite estimado para causar efeitos a biota de acordo com esta regulamentação. Porém, ao observar a concentração destes metais no perfil analisado, no período de coleta 2010, o Cu no P2 na profundidade 5-10cm foi de 47 mg/kg (figura 5), enquanto os níveis de zinco no segundo e terceiro bloco da coluna sedimentar do P5, com 196 mg/kg e 292 mg/kg (figura 8), respectivamente, ambos os metais com níveis superiores ao primeiro limite da resolução supracitada.

Na segunda coleta, alguns metais apresentaram concentrações superiores aos limites de referência Conama nº 454/ 2012. Sendo eles, o Cu apresentou o comportamento distinto da campanha anterior, sendo a concentração maior foi na mesma camada 5-10 cm, mas no P1 41 mg/kg (figura 5). O zinco, no segundo e terceiro estrato do P3 com 164 mg/kg e 157 mg/kg e o P5 com 293 mg/kg (figura 8), estes pontos também apresentam maior teor de argila respectivamente, 2,33% e 2,95%, esta característica contribui para maior retenção de metais.

Tabela 1 - Média da concentração das cinco sub-amostras (0-25 cm) dos elementos químicos presentes nos pontos amostrais de sedimentos do rio Tatuoca, Pernambuco, nos períodos de 2010 e 2017 em mg/kg (média ± desvio padrão), valores orientadores e outros portos em mg/kg. Fonte: ^aBURUEM et al.,2012, ^bCONAMA (2012), USEPA (2000).

		As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Rio Tatuoca 2010	P1	5,20±2,84	9,6±1,14	12,60±16,02	2,4±0,54	1,5±0,0	5,4±3,04
	P2	2,50±0,0	5,4±1,67	8,60±4,27	7,0±2,73	1,5±0,0	2,6±16,16
	P3	4,20±3,8	28,4±8,26	10,80±2,94	10,80±3,03	9,8±2,28	135,4±37,8
	P4	5,30±3,85	9,60±5,5	7,4±2,07	3,20±1,78	1,5±0,0	50,8±37,8
	P5	3,32±4,7	25,20±2,94	19,80±5,8	1,78±1,92	12,60±1,94	139,8±87,14
Média 2010		4,38±1,14	20,32±2,17	14,28±6,0	10,36±7,43	9,18±1,65	73,44±42,65
Rio Tatuoca 2017	P1	5,2±2,84	17,8±3,2	6,2±2,58	3,4±2,5	7,1±4,36	18±12,63
	P2	2,5±0,0	21,2±10,9	21,6±10,37	7,2±0,84	11,4±1,14	69±25,6
	P3	4,2±3,8	18,8±2,38	12,2±9,15	6,6±1,14	10,2±0,44	67,2±45,77
	P4	5,3±3,85	20,4±5,45	12,8±2,58	12,20±8,16	8,6±2,6	75,2±39,42
	P5	4,7±3,32	23,4±1,51	18,6±6,73	22,4±11,05	8,6±3,04	137,8±81,8
Média 2017		4,38±1,14	15,64±10,39	16,02±5,12	6,72±3,87	5,38±5,4	71,80±62,19
Porto de Mucuripe^a		-	25,41±16,39	8,48±6,12	14,11±6,04	3,34±1,71	310,39±200,26
Porto de Pecém^a		-	42,25±19,69	13,12±5,74	18,79±6,62	ND	463,91±187,82

Porto de Santos^a	-	32,26±6,56	16,18±6,98	14,17±4,86	12,34±3,97	787,2±227,26
USEPA	8,2	81	34	21	47	150
CONAMA	19	81	34	20,9	46,7	150

Marques et al. (2011) realizaram estudo na mesma área no período de 2005 a 2006, este equivalente a construção do barramento do rio, obtendo valores para Cr de 18 mg/kg e Cu de 7 mg/kg. Para o Cu, apenas o P1-2017 estava inferior ao citado. Quanto o Cr os pontos 3 e 5 em 2010, e P2-P5 -2017 ultrapassaram o obtido pelos autores, indicando que possivelmente a acumulação no sedimento é mais expressiva com o tempo.

Silveira et al. (2013), avaliaram os sedimentos de manguezais da CIPS e obtiveram a média de 3,62 mg/kg e 27,99 mg/kg, chumbo e zinco respectivamente. Estes valores que foram inferiores ao obtido (tabela 1), mas a presença do zinco é relevante para o ambiente, visto que é considerado um elemento traço essencial aos organismos vivos, devido ao seu papel nas atividades metabólicas e reprodutivas (TRINDADE; HORN; RIBEIRO, 2012), também pode ser encontrado na natureza sob forma de sulfetos mineralizados em rochas calcárias (GOMES et al., 2010).

Quando comparado a situação do rio Tatuoca com a realidade de outros portos -Mucuripe- CE, Pecém- CE e Santos- SP (tabela 1) - com exceção dos valores de cobre e chumbo todos os portos apresentaram ser inferiores ao obtido nesse estudo (BURUEM et al., 2012). Com relação ao zinco, o porto de Pecém e Santos ultrapassam o limite de 410 mg/Kg estabelecido pela resolução Conama nº 454 (2012) provocando danos a biota. O fato da concentração do zinco está bem abaixo das áreas portuárias comparadas, reafirma que a abundância deste metal está ligada as atividades industriais na região (DELSHAB; FARSHCHI; KESHAVARZI, 2017)

A granulometria também é um fator que interfere na adsorção dos metais no sedimento, visto que, estes metais se acumulam intensamente na fração fina do sedimento, ou seja, silte e argila. No entanto, em estudos na mesma área Moraes (2013) detectou que os pontos 1 e 2 são predominantemente constituídos por areia e o ponto 3 é predominantemente pela fração fina, ou seja, maior concentração metal, devido a sua maior

capacidade de retenção devido a sua condição natural de conter maior concentração de argilominerais. Enquanto o ponto 4 sofria maiores interferências das dragagens do porto, desta forma, tornar este ponto de coleta mais variável. Porém, atualmente, isto é, frequente no ponto 5 por ter maior proximidade com o porto.

De acordo com os teores obtidos, o arsênio apresentou a maior concentração nos perfis de 2017 em comparação com os perfis coletados em 2010 (Figura 3). Esse comportamento sugere que a mudança na hidrodinâmica pode ter represado o arsênio dentro do rio Tatuoca após a construção do barramento. É possível que a energia da hidrodinâmica pretérita juntamente com as mudanças das características físico-químicas dessa região estuarina, pudessem colaborar para um melhor escoamento desses elementos para fora do rio, uma vez que a oxidação pela entrada de águas marinhas foi interrompida, criando assim um ambiente com características mais redutoras.

Sobre a origem do arsênio, é possível que seja oriundo de resíduos de fertilização aplicada na cultura da cana-de-açúcar, e que acabam sendo lixiviado para o interior do rio Tatuoca e seja detectado ao longo das coletas de todos os perfis (LIU et al., 2014).

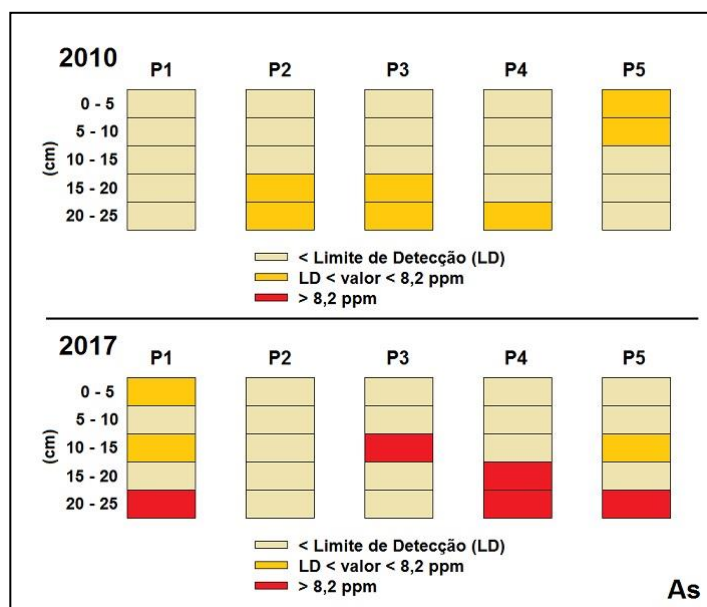


Figura 3 – Teores de arsênio nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.

O cromo apresentou teores bastante similares entre os anos de 2010 e 2017, tal comportamento pode ser devido a composição química dos sedimentos que contém este elemento, e consequentemente pode ser possível

que toda fonte de cromo no rio Tatuoca seja de origem geogênica (Figura 4). É esperado que ocorresse algum nível de acumulação de cromo nos sedimentos após o enrocamento, mas de acordo com os resultados obtidos, nenhum valor é preocupante em termos de qualidade de sedimentos. Vale salientar que, não há homogeneidade na distribuição dos teores de cromo nos perfis em 2017, devido as características intrínsecas no perfil P3, sugerindo que este, possa estar servindo de barreira geoquímica para a deposição no meio curso do rio Tatuoca.

Para o cobre, observou que seus maiores valores encontram-se nos perfis P1 e P2, sugerindo que sua origem é da litologia local ou transportado de regiões próximas. Uma vez que estão mais distantes da foz do rio, é de se esperar que após do enrocamento, esse elemento mantenha-se confinado a áreas próximas a sua origem de deposição nos sedimentos (Figura 5). Também é possível verificar o grau de concentração de cobre no perfil P3, sugerindo mais uma vez que esse ponto pode estar servindo como uma barreira geoquímica dos metais.

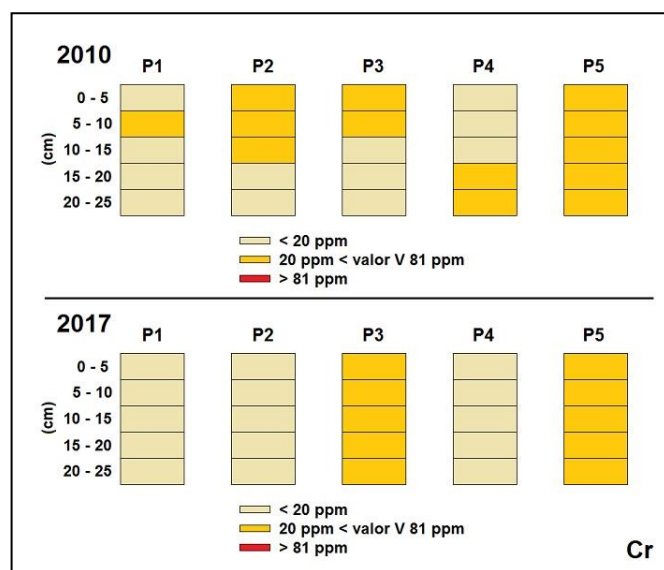


Figura 4 – Teores de cromo nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca

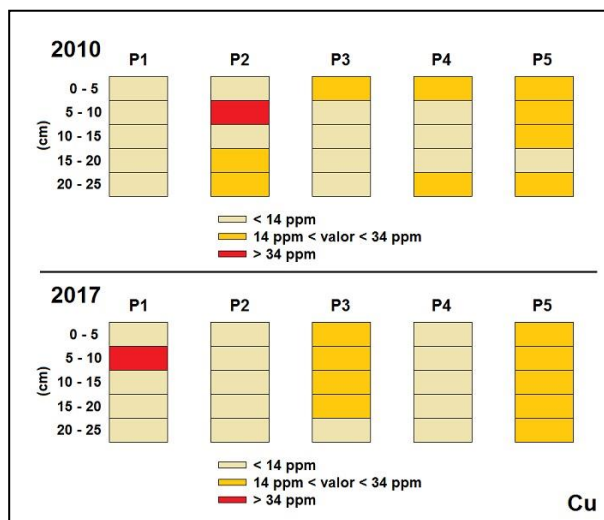


Figura 5 – Teores de cobre nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca

Para os teores de níquel, observou-se um comportamento diferenciado para os dois períodos de coleta. Seus teores são bastante elevados nos perfis P4 e P5 em 2010, apresentando redução nos mesmos perfis P4 e P5 no ano de 2017 (Figura 6). Isso pode indicar que o barramento construído tenha limitado a entrada desse elemento no rio Tatuoca, sugerindo que a fonte de níquel detectada nas análises seja oriunda das atividades próximas ao porto de Suape. Mesmo que de forma pouco expressiva, o perfil P3 encontra-se com teores mais elevados que os seus perfis vizinhos, P4 e P5, sugerindo que pode haver maior acúmulo de matéria orgânica, ou argilominerais nesse ponto do rio Tatuoca, configurando assim como uma área de menor hidrodinâmica que propicia o aumento de teores de alguns elementos.

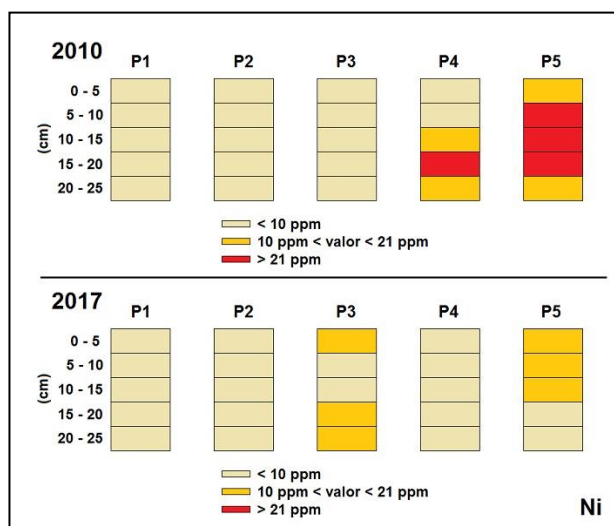


Figura 6– Teores de níquel nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.

Os valores obtidos para o chumbo neste trabalho não evidenciaram qualquer nível de preocupação (Figura 7), seus teores se mantêm reduzidos mesmo após o enrocamento construído na foz do rio Tatuoca. O chumbo

aparentemente está disperso de forma homogênea em todos os perfis em 2010 e este comportamento sugere a princípio que sua concentração analisada pode ser próxima do *background* local.

Outra forma de averiguar esse comportamento seria que o chumbo também é de origem das atividades portuárias, mesmo com teores baixos, observando que em 2017 os perfis P1 e P2 não possuem qualquer teor desse elemento, ficando abaixo do Limite de Detecção. Assim, é possível que mesmo sendo de valores mais baixos, o *input* de chumbo no rio por vias do porto de Suape pode não influenciar os pontos mais distantes do enrocamento, como o P1 e P2. Embora seja possível observar a barreira no perfil P3 que aumenta os teores de chumbo em relação a P2 e P4.

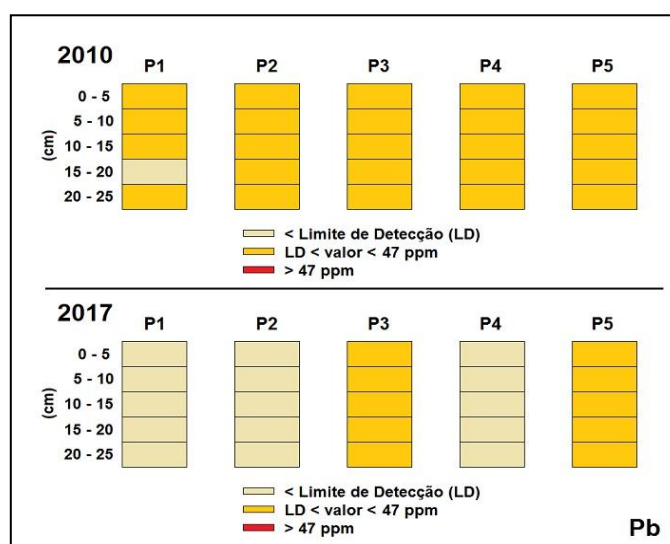


Figura 7– Teores de chumbo nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca

Os teores de zinco sugerem que sua origem é claramente portuária, pois seus teores no perfil P5 são os mais elevados, havendo apenas outro ponto mais preocupante na amostra de 0-5 cm no perfil P3, que pode ser naturalmente uma região com menor hidrodinâmica e facilitar assim a deposição de metais (Figura 8).

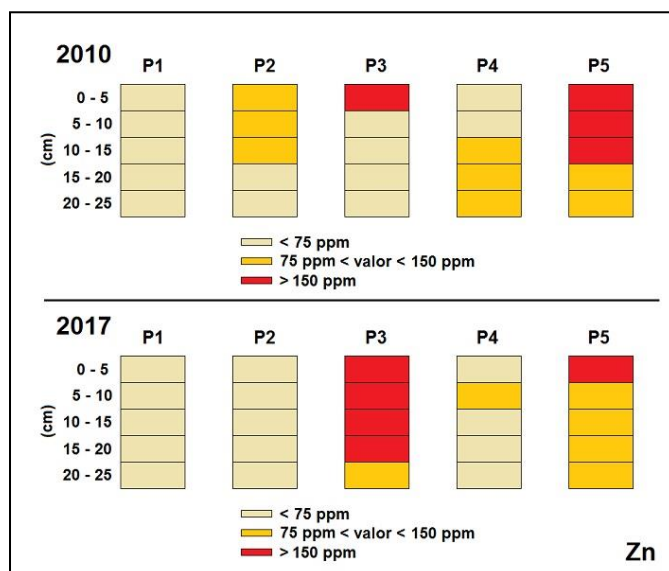


Figura 8– Teores de zinco nos perfis de 2010 e 2017 no rio Tatuoca.

Outra forma de visualizar o comportamento dos metais analisados neste trabalho, é através de mapas de isoteores, colaborando para uma visualização espacial do atual estado de poluição em que se encontra o rio. Tal ferramenta pode ajudar os órgãos gestores públicos e privados nas tomadas de decisões acerca das medidas preventivas e ações mitigatórias a serem elaboradas ou planejadas para a área de estudo. A camada 0-5 cm, foi escolhida para representação destes resultados As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para 2010 e 2017 (Figuras 9-14).

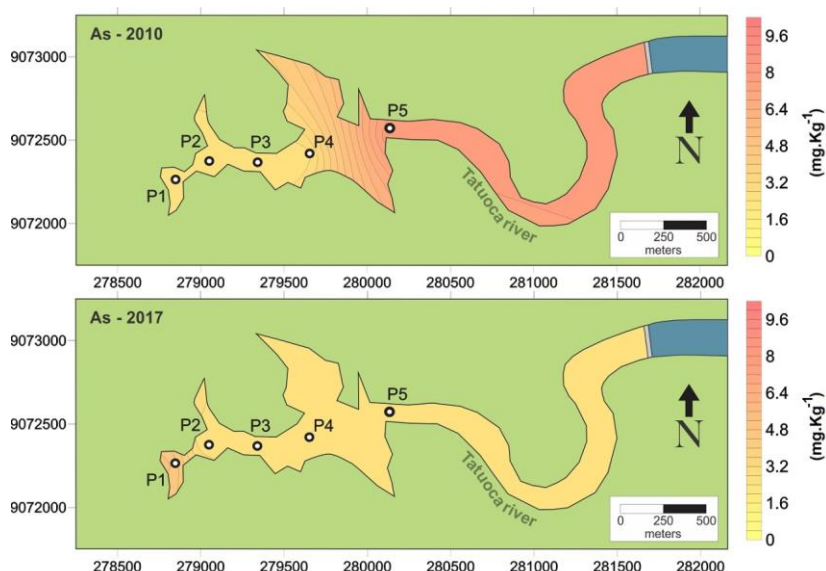


Figura 9 – Mapa com os isoteores de arsênio para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017

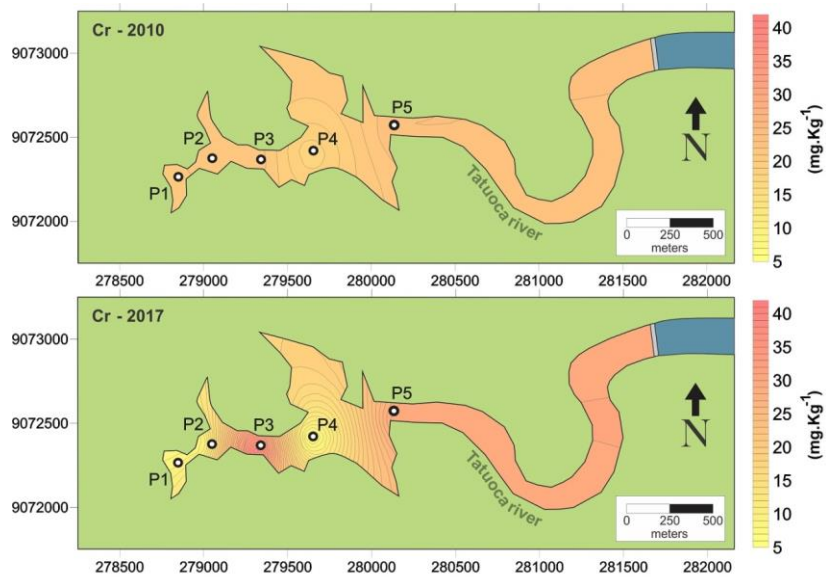


Figura 10 – Mapa com os isoteores de cromo para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.

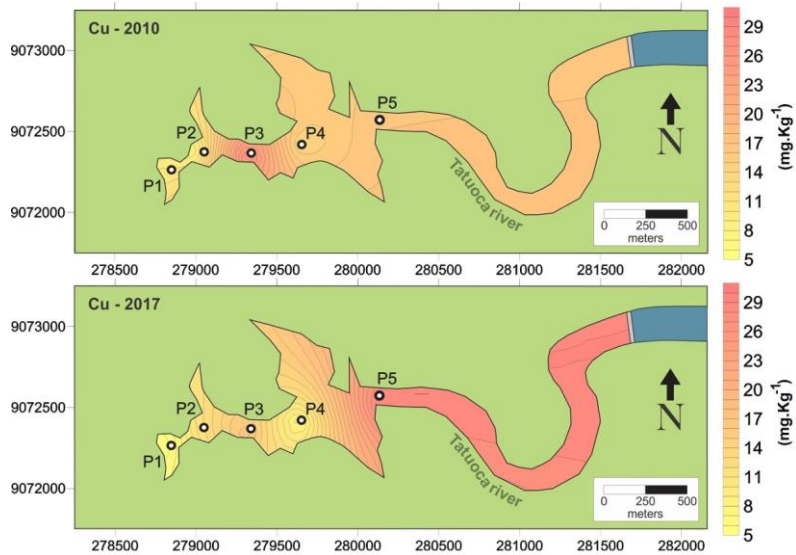


Figura 11 – Mapa com os isoteores de cobre para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.

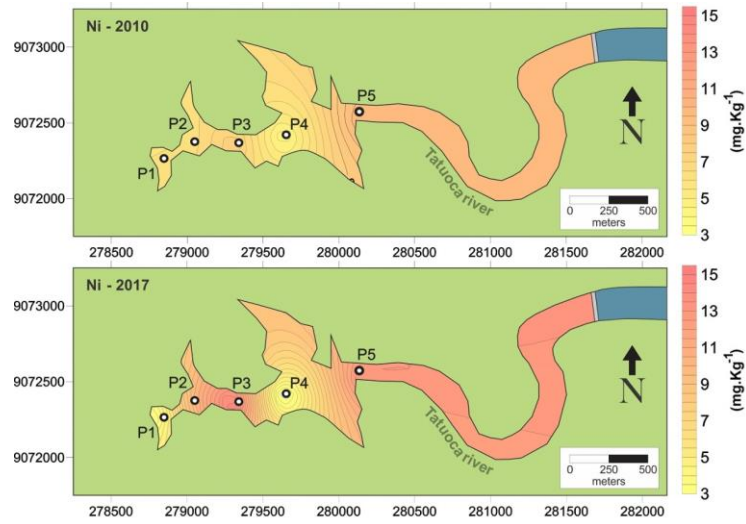


Figura 12 – Mapa com os isotores de níquel para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.

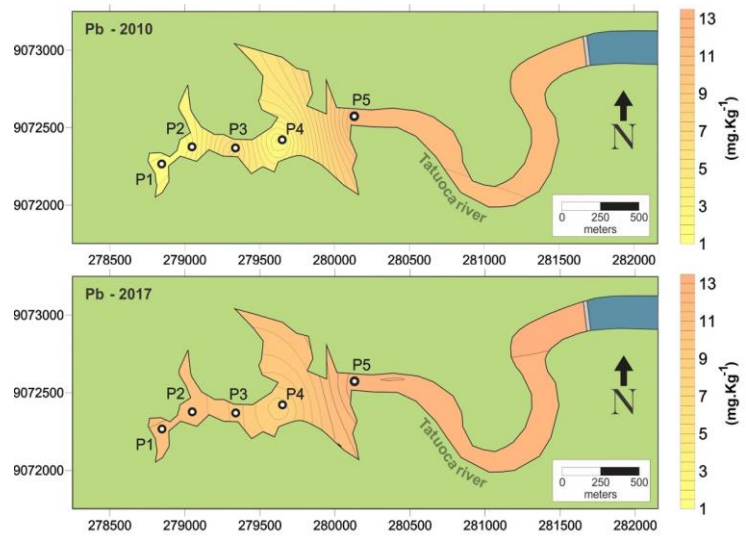


Figura 13 – Mapa com os isotores de chumbo para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.

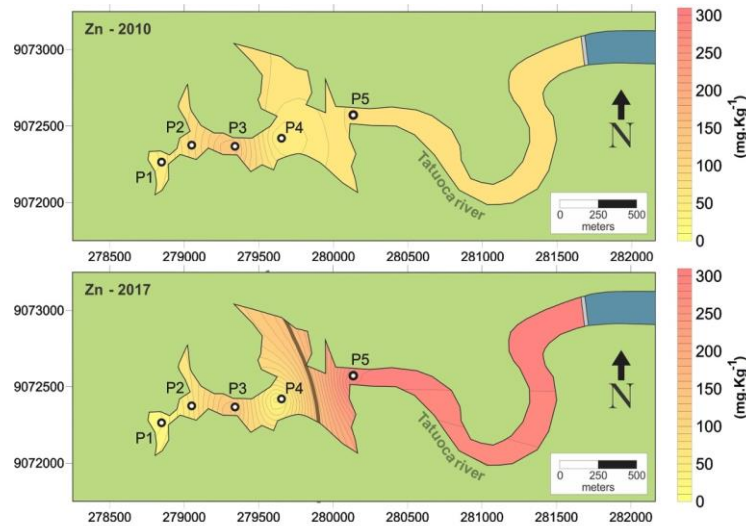


Figura 14 – Mapa com os isotores de zinco para os sedimentos de superfície de 2010 e 2017.

Índice de Carga Poluidora

Para o Índice de Carga Poluidora (ICP), em 2010, apenas o ponto 1 foi considerado moderadamente poluído e os demais como poluído. Em 2017, 60% dos pontos foram considerados moderadamente poluídos (tabela 2) e os demais pontos P3 e P5 como poluído. Esta característica pode estar relacionada com a própria hidrodinâmica do rio, o surgimento de um banco de areia no ponto 4 pode ter provocado um o comportamento anômalo na segunda coleta com os pontos circunvizinhos. O P5 foi o ponto mais poluído nas duas coletas, o que pode estar relacionado à maior capacidade sortiva e de enriquecimento de elementos em seus sedimentos, por estar mais próximo da influência do porto e do estaleiro (MORAES, 2013).

Nethaji et al. (2017) obtiveram valores superiores ao presente estudo ao analisar sedimentos superficiais no estuário de Vellar e Colleron na Índia, $2,71 \pm 0,71$ e $3,44 \pm 0,7$ respectivamente.

Tabela 2 - Classificação referente aos valores de índice de carga poluidora, para amostras de sedimento do rio Tatuoca, nos períodos de 2010 e 2017.

Coletas	P1	P2	P3	P4	P5
2010	0,72±0,31	1,29±0,20	1,17±0,30	1,40±0,6	1,78±0,43
2017	0,42±0,087	0,53±0,12	1,61±0,24	0,61±0,22	1,73±0,26

Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento é um indicador de suma importância com a finalidade de avaliar a qualidade ambiental e obter maior fidedignidade dos dados. Pois, a análise com base apenas na concentração do metal no sedimento não é suficiente para constatar o grau de poluição do sedimento. Sendo assim, este fator tem como objetivo observar a divergência entre a contribuição antrópica de elementos metálicos e o maior teor de argilominerais que compõem o sedimento (Moraes, 2013).

Neste estudo, foi possível observar que houve um enriquecimento significativo no período de sete anos, na primeira coleta os elementos arsênio e chumbo (figura 15) apresentaram os menores valores estando enquadrados com enriquecimento moderado e os metais cromo e níquel com enriquecimento significativo. Mas dentre os cinco pontos analisados, o ponto 2 para o cobre divergiu dos outros sendo classificado como enriquecimento elevado, isto pode estar relacionado com alguma característica inerente neste ponto, como a desembocadura de efluentes industriais. Para o zinco, o ponto 1 e 3 apresentaram enriquecimento significativo e os demais o enriquecimento elevado.

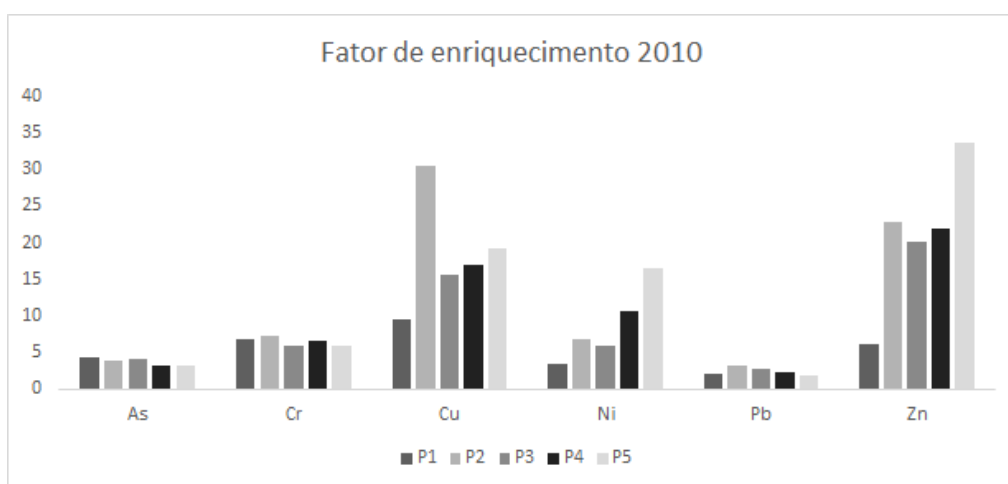


Figura 15- Correspondente ao fator de enriquecimento do sedimento coletado no rio Tatuoca em 2010.

Estes dados mesmo apresentando elevados teores, em ambas campanhas, foram inferiores ao obtido Lin et al. (2013) para todos os elementos ao analisar uma zona portuária altamente industrializada em Taiwan. Santos et al. (2012), no seu estudo, obtiveram o FE de chumbo 3,63, superior ao do presente estudo em ambas coletas, ao analisarem 50 cm de coluna de sedimento.

Para a segunda coleta (figura 16), o cenário só se manteve inalterado para o chumbo. Os pontos 1, 2 e 4 evidenciaram enriquecimento significativo para o arsênio. E o P1 e P4 apresentaram enriquecimento extremamente elevado por cobre e o ponto 4 também apresenta a mesma situação com o zinco. Vale salientar que as características físico-químicas da água, como pH,

dureza, o sistema de escoamento do rio após o barramento e a taxa de sedimentação do rio interfere na acumulação dos metais no decorrer do seu trajeto.

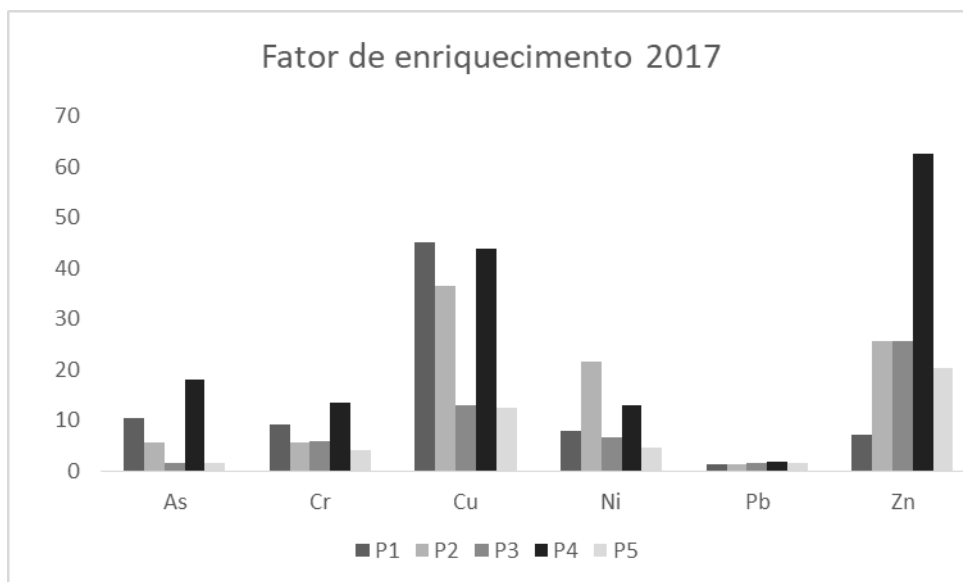


Figura 16- Correspondente ao fator de enriquecimento do sedimento coletado no rio Tatuoca em 2017.

Índice de geoacumulação

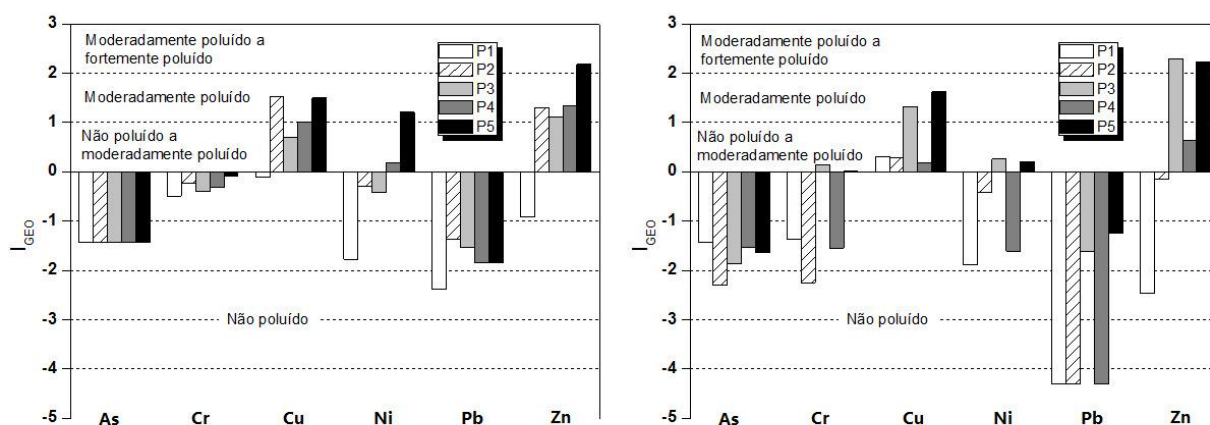
O índice de geoacumulação também foi utilizado para avaliar o grau de poluição, pois é mais sensível que o fator de enriquecimento. Porém, este índice não pode ser comparado com o FE e ICP por conta da função log e o fator multiplicativo de 1,5 nos valores do *background*, utilizado para reduzir possíveis variações do *background* e influências antropogênicas (BIRCH, 2017). Para os elementos arsênio, cobre e chumbo, o ambiente não foi considerado poluído (figura 17) na primeira coleta, pois ambos apresentaram abaixo do limite de detecção do índice e o chumbo se manteve da mesma forma na segunda coleta.

Em 2017, os metais Cu, Ni e Zn apresentaram comportamentos diferentes, com relação ao cobre que na primeira coleta P2 e P4 apresentaram as características de moderadamente poluído a poluído, mas ambos reduziram

na segunda coleta principalmente o P2. O P4 para níquel e P2 para o zinco, tornaram não detectáveis para o índice proposto em 2017 (figura 17) isto deve estar correlacionado com o pico das atividades industriais na área naquela época.

Os valores obtidos para IGeo em ambas coletas para os metais Cu, Ni e Zn foram superiores ao obtido por Sundararajan et al. (2017), ao realizar estudo em no Porto de pesca de Veraval na Índia, circundado de muitas indústrias, mas sua principal atividade é o processamento e exportação de pescado. Este que apresenta impactos divergentes do Porto de Suape. Logo, corrobora para hipótese que as atividades industriais do porto são responsáveis pelo impacto no rio Tatuoca.

Figura 17 - Classificação referente aos valores de índice de geoacumulação, para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para amostras de sedimento do rio Tatuoca, nos períodos de 2010 e 2017.



Análise de componentes Principais

O gráfico obtido por Análise de Componentes Principais para os dados analisados do ano de 2010 (Figura 19a) mostra o agrupamento dos pesos distribuídos nos eixos PC1 e PC2, respectivamente *Principal Component 1* e 2, contendo 64% do total da informação da variância explicado nesses dois eixos. Assim, observa-se a formação de três grupos dos elementos químicos analisados.

O primeiro grupo (G1) contém os elementos vanádio e zircônio, e está localizado à esquerda do eixo de PC1 (Figura 19b). Os elementos do grupo 1 são mais representativos de três amostras do perfil P1 (10-15, 15-20 e 20-25).

Em contrapartida, no lado direito dos gráficos de PCA, está o grupo G3, onde contém os pesos das variáveis Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Cr, Ni, Zn, Co, La, Li, Sr e Y, estão relacionadas ao perfil P5 mais duas amostra do perfil P4 (15-20 e 20-25). Na porção central do eixo de PC1 encontra-se o grupo G2, com os elementos Cu, As, Mo, P, Pb e Ba e estão relacionadas as amostras dos perfis P1(0-5 e 5-10), P2, P3 e P4 (0-5, 5-10, 10 – 15).

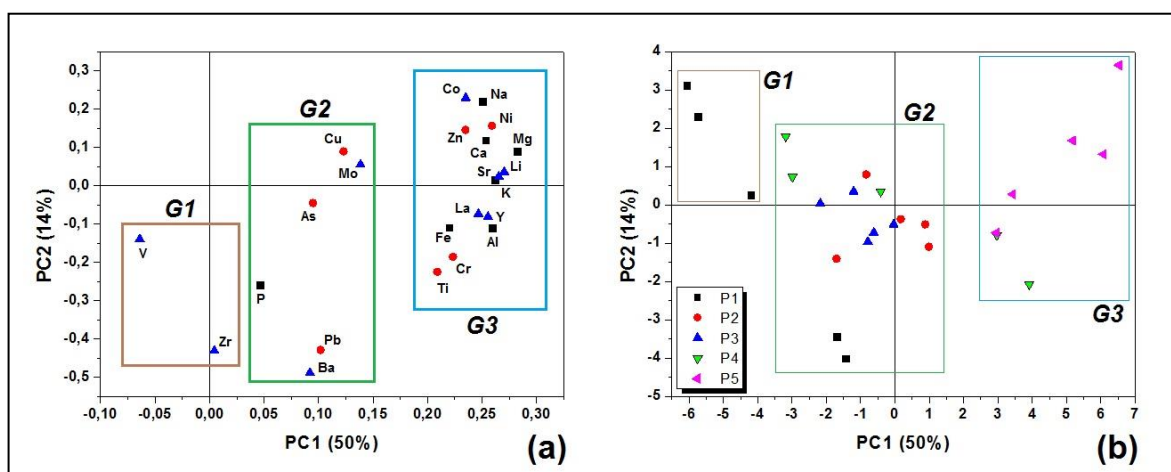


Figura 19 – Análise de Componentes Principais – 2010.

Essa distribuição dos grupos no gráfico dos pesos pode indicar ainda que o grupo G2 configura apenas um comportamento intermediário ou comum aos grupos G1 e G3. Assim, comparando com a posição geográfica dos perfis, pode-se sugerir que P1 e P2 possuem maior material terrígeno por estarem relacionados aos elementos zircônio e vanádio, provenientes da desagregação de resistatos tipicamente de areias quartzosas.

Os perfis P4 e P5 por estarem mais próximos a zona portuárias, podem receber maior contribuição de elementos químicos oriundos da composição marinha (Ca, Mg, Sr e Na), de minerais siderófilos (Fe, Cr, Ti e Y) e outros que podem estar associados a fração argila proveniente das atividades de dragagens no porto de Suape (Al, Co e Zn).

Alguns elementos do grupo G2 podem estar associados ao perfil G3 pela posição de baixa hidrodinâmica ou por conter maior teor de matéria orgânica neste ponto do rio, fato que corrobora a predileção por arsênio e chumbo, além de molibdênio, cobre, bário e fósforo que podem ser de origem

de material carbonático utilizado na calagem de solo e nutrientes de fertilizantes aplicados na cultura da cana-de-açúcar local. (LIU et al., 2014; CAGNIN et al., 2017). A mobilidade do arsênio, por exemplo, ocorre em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. Este elemento é removido com relativa facilidade da água, dispersando-se no sedimento. As suas principais barreiras geoquímicas são a presença de sulfuretos, a adsorção pelos hidróxidos de ferro e pelas argilas (Reimann; Caritat, 1998).

Analisando o gráfico de ACP para as amostras de 2017 (Figura 20), verifica-se que os eixos PC1 e PC2 contêm 83% do total de informação da variância de todo o sistema. O grupo G1 composto apenas pelo arsênio está no lado negativo de PC1, e embora tenham os perfis P1, P2 e P4, no mesmo lado negativo do eixo PC1, existe pouca associação do arsênio com o perfil P2. Outra forma de considerar a divisão dos grupos no gráfico de ACP está na linha em cor laranja que separa os quadrantes. Assim no quadrante 3, que fica abaixo da linha, temos o elemento arsênio, agrupado com os perfis P1 e P4, e acima da mesma linha os demais elementos e os restantes dos perfis (P2, P3 e P5), observando que mesmo assim, os perfis P3 e P5 se assemelham e o perfil P2 mantém-se afastado (Figura 20).

No gráfico de ACP para 2010 o arsênio estava associado ao grupo G2, e em 2017 está mais tipicamente ligado ao grupo G1. Isto pode sugerir que seu comportamento geoquímico ou sua origem totalmente distinta dos demais, uma vez que pode estar associado a fertilizantes e nutrientes aplicados na região, e que por sua vez, é bastante susceptível a mobilização e fixação em matéria orgânica com características redutoras. Vale a pena ressaltar que os teores de matéria orgânica podem variar de acordo com a hidrodinâmica do rio, criando assim pontos de maior deposição isoladamente.

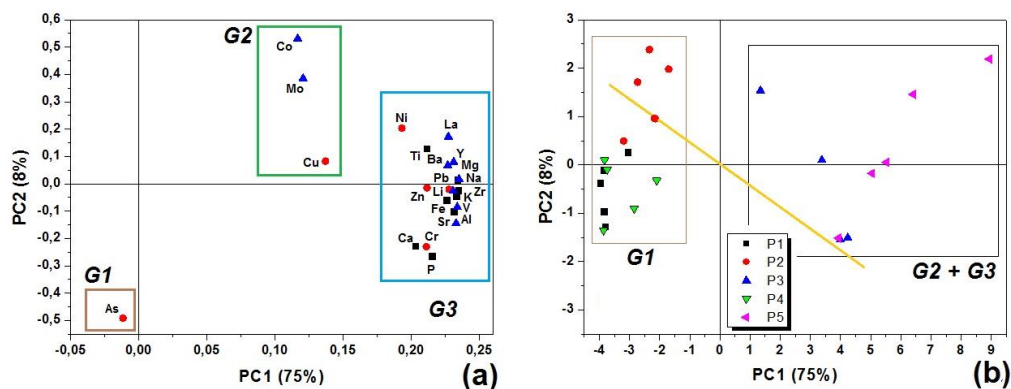


Figura 18 – Análise de Componentes Principais – 2017.

A presença destes metais Pb, Cr, Cu, e Zn são de origem antropogênica e podem originar se de fontes de poluição similares (YI; YANG; ZHANG, 2011). Tal como, o níquel é nutriente essencial para animais e plantas, no entanto, altas concentrações deste elemento acarretam em impactos negativos no ambiente (RINKLEBE; SHAHEEN, 2017)

O metal zinco fortemente presente em ambas as coletas, presente no grupo 3 este que contem com maior adensamento de espécies químicas, pode ser proveniente de fertilização, visto que por décadas havia plantio de cana de açúcar circundando a área (LIU et al., 2014). Adicionalmente, os pneus de carros também são considerados fonte emissora de Zn, combustão do carvão, agricultura e fonte natural, sendo atividades poluidoras cotidianas na área de estudo (MASTO et al., 2017; KONG et al., 2012). Outro metal de suma importância para região é o Cromo, também comum em pneus de veículos, produção de aço e curtume do couro, ramo de algumas empresas contidas no complexo portuário (BYRNE et al., 2017).

CONCLUSÃO

No presente estudo, as análises dos metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) caracterizam a poluição no sedimento superficial do rio Tatuoca, adjacente ao Complexo Portuário de Suape, PE. Apesar de grande parte das média dos pontos estudados, apresentarem valores inferiores aos limites da norma regulamentadora, isso não implica o surgimento de outros efeitos poluidores.

De forma geral, os resultados sugerem que ocorreu uma redução dos metais estudados com a evolução do tempo. Com exceção do zinco, que está mais influenciado pela distribuição espacial, visto que houve um aumento significativo na camada superficial no ponto mais próximo da interferência direta do porto e do estaleiro, afirmando que estes contribuem positivamente para a contaminação e enriquecimento do sedimento.

De acordo, com os indicadores utilizados para avaliação da qualidade do sedimento, para o fator de enriquecimento observou-se o aumento deste índice com a evolução do tempo, principalmente para os metais Cu e Zn em 2017. Para o ICP, os pontos variaram de moderadamente a fortemente poluído, principalmente os pontos 3 e 5 apresentando os valores mais altos. Quanto ao I_{Geo} , os metais As e Pb não foram detectáveis pelo método, mas o Cu e Zn dos elementos analisados alcançaram as classes mais elevadas de contaminação do índice, principalmente o P5 em ambas coletas.

O ponto 5 em ambas as coletas foi considerado o mais poluído, o que possui a maior concentração dos metais utilizados e o que sofre maior interferência das atividades portuárias e do estaleiro.

De acordo com ACP, foi possível identificar as espécies químicas de origem terrígena, ou de impactos antrópicos. Tal como suas associações geoquímicas com a evolução do tempo.

Com isso, pode-se estimar uma projeção que com o aumento das atividades do complexo portuário, conseqüentemente, acarretará possivelmente no incremento do grau de poluição do rio, devido ao maior aporte de efluentes lançados. Diante de todos os resultados, faz-se necessário o monitoramento periódico da área, para levantamento dos aspectos ambientais locais, para evitar efeitos mais danosos ao meio ambiente. E o estudo de técnicas ambientais para remediação e/ou mitigação da área.

REFERÊNCIAS

ABBAS, S. Z. *et al.* A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. *Int. J. Energy Res.*, v. 41, p. 1242–1264, 2017.

AL-TAANI, A. A. *et al.* Spatial distribution and pollution assessment of trace metals in surface sediments of Ziqlab Reservoir, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 2, p.1-14, 2015.

BÁBEK, O. *et al.* Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour. *Catena*, v. 135, p. 240–253, 2015.

BAKARY, I. *et al.* Zinc, copper, cadmium, and lead concentrations in water, sediment, and *Anadara senilis* in a tropical estuary. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 12, p. 1-11, 2015.

BEZERRA, A. P. X. G. *et al.* Comparative analysis of the environmental impacts of port activities in Pernambuco ports. *Geama Journal* v. 2, n. 4, 2016.

BING, H. *et al.* Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 10, p. 1671–1678, 2011.

BIRSCH, G. F. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of the Total Environment*, v. 580, p. 813-831, 2017.

BURUAEM, L. M. *et al.* Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, p. 479–488, 2012.

BYRNE, P. *et al.* Speciation and potential long-term behaviour of chromium in urban sediment particulates. *Journal of Soils and Sediments*, v. 17, n. 11, p. 2666-2676, 2017.

CAGNIN, R. C. *et al.* Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 607–608, p. 304-316, 2017.

CASTRO, S. M.; ALMEIDA, J. R. Dragagem e conflitos ambientais em portos clássicos e modernos: uma revisão. *Revista Sociedade & Natureza*, ano 24, n. 3, p. 519-534, 2012.

CHAGAS, A. C. O. Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial de Suape-PE- Brasil. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco no programa de Oceanografia. 2003. 95f.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº454. Diário Oficial da União 8 nov 2012.

COSTA, L. D. F. et al. Variability of labile metals in estuarine sediments in áreas under the influence of antifouling paints, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 7, p. 1-12, 2016.

CPRH, 1999. Levantamento das fontes poluidoras na Bacia do Rio Ipojuca – Pernambuco. Programa Nacional do Meio Ambiente II – PNMA II, Recife.

DELSHAB, H.; FARSHCHI, P.; KESHAVARZI, B. Geochemical distribution, fractionation and contamination assessment of heavy metals in marine sediments of the Asaluyeh port, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, v. 115, n. 1-2, p. 401-411, 2017.

DE MELO, G. V. *et al.* Composition and behaviour of heavy metals in suspended sediments in a tropical estuarine system. *Environmental Earth Sciences*, v. 73, n. 3, p. 1331-1344, 2015.

DUNG, T. T. T. *et al.* From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Biotechnol.*, v. 12, n. 4, p. 335–353, 2013.

GOMES, M. V. T. *et al.* Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. *Quím. Nova*, v. 33, n. 10, p.2088-2092, 2010.

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, v. 2, p. 47-55, 1967.

KE, X. *et al.* Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. *Chemosphere*, vol. 175, p. 473 - 481, 2017.

KONG, S. *et al.* Risk assessment of heavy metals in road and soil dusts within PM2.5, PM10 and PM100 fractions in dongying city, Shandong province, China. *J. Environ. Monit.*, v. 14, p. 791–803, 2012.

LEMOS, R. T. ; CARVALHO, P. S. M. ZANARDI- LAMARDO, E. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. *Marine Pollution Bulletin*, v. 82, n. 1-2, p.183-188, 2014.

LIN, Y. C. *et al.* Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, v. 76, p. 266–275, 2013

LIU, J. *et al.* Heavy metal contamination and ecological risk assessments in the sediments and zoobenthos of selected mangrove ecosystems, South China. *Catena*, v. 119, p. 136–142, 2014.

MARQUES, J. S. J. *et al.* Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, v. 11, n. 4, p. 379-387, 2011.

MARTÍN-TORRE, M. C. *et al.* Estuarine sediment resuspension and acidification: Release behaviour of contaminants under different oxidation levels and acid sources. *Journal of Environmental Management*, v.199, p. 211-221, 2017.

MASTO, R. E. *et al.* Multi element exposure risk from soil and dust in a coal industrial. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 176, p. 100–107, 2017.

MONDAL, P. *et al.* Seasonal assessment of trace element contamination in intertidal sediments of the meso-macrotidal Hooghly (Ganges) River Estuary with a note on mercury speciation. *Marine Pollution Bulletin*, v. 127, n. 2, p. 117-130, 2018.

MORAES, A. S. Comportamento geoquímico de elementos maiores e traço em solos e sedimentos no Complexo Industrial de Suape, Brasil. Recife: Ed. Universitária UFPE, 2013, 169 p.

MORETTI, R.; COX, M. Impactos socioambientais ao longo da implantação e consolidação do Complexo Industrial Portuário de Suape – PE. *Gaia Scientia. Edição Especial Cultura, Sociedade & Ambiente*, v. 10, n. 1, p. 98-105, 2016.

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

NETHAJI, S. *et al.* Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, v. 115, n. 1-2, p. 469-479, 2017.

PAIVA, A. C. M; ARAUJO, M. E. Environmental characterization and spatial distribution of fish fauna in estuaries in the state of Pernambuco, Brazil. *Tropical Oceanography*, Recife, v. 38, n. 1, p. 1-46, 2010.

RANJAN, P. *et al.* Trace metal distribution, assessment and enrichment in the surfasse sediments of Sundarban mangrove ecosystem in India and Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*, v. 127, p. 541–547, 2018.

REIMANN, C. & CARITAT, P. de. *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist.* ix+398 p.,1998.

RINKLEBE, J.; SHAHEEN, S. M. Redox chemistry of nickel in soils and sediments: A review. *Chemosphere*, v. 179, p. 265-278, 2017.

SANTOS, I. O. *et al.* Avaliação geoquímica da variabilidade das concentrações de elementos em quantidades traço ao longo de perfis pedológicos na bacia do rio tatuoca, ipojuca – pe. *Estudos Geologicos*, v. 22, n. 2, 2012.

SANTOS, I. O. *et al.* Avaliação geoquímica da variabilidade das concentrações de molibdênio distribuídas em um perfil pedológico na bacia do rio Tatuoca, Ipojuca – Pernambuco. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 09, n. 01, p. 237-249, 2016.

SANY, S. B. T. *et al.* A review of strategies to monitor water and sediment quality for a sustainability assessment of marine environment. *Environ Sci Pollut Res*, v. 21, p. 13–833, 2014.

SILVEIRA, P.B. *et al.* Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos de manguezais da área do Complexo Estuarino de Suape- PE. *Scintia Plena*, v. 9, n. 8, p. 1-8, 2013.

SUNDARARAJAN, S. *et al.* Ecological risk assessment of trace metal accumulation in sediments of Veraval Harbor, Gujarat, Arabian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, vol.114, n. 1, p.592-601, 2017.

TOMLINSON, D.L. *et al.* Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Jour. Helgoland Marine Res.*, v. 33, n. 1, p. 566-575, 2006.

TRINDADE, W. M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. Concentrações de metais pesados em sedimentos do Rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-Mg: geoquímica e classificação de risco ambiental. *Geonomos*, v. 20, n. 1, p. 64-75, 2012.

USEPA (2000) Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. United States Geological Survey (USGS) final report for the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Great Lakes National Program Office (GLNPO). (Aut.) Ingersoll, C. G.; MacDonald D. D., Ning, W., Crane, J. L.; Field J.; Haverland, P. S.; Kemble, N.

E.; Lindskoog, R. A, Severn, C.; & Smorong, D. E., Federal Register 905/R-00/007 p. 33.

U.S. EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. Office of Water: Washington, DC. 2001. 251 p.

YI, Y; YANG, Z; ZHANG, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. Environmental Pollution, vol. 159, p. 2575-2585, 2011.