**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**KATERIN MANUELITA ENCINA OLIVA**

# SEDIMENTOS DE LEITO PARA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS COSTEIRAS DE PERNAMBUCO

**RECIFE**

**2023**

Katerin Manuelita Encina Oliva

Engenheira Agrônoma

# Sedimentos de leito para avaliação da contaminação por elementos potencialmente tóxicos em bacias hidrográficas costeiras de Pernambuco

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Clístenes William Araújo do Nascimento

Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

Dr. Rennan Cabral Nascimento

**Recife**
**2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

KATERIN MANUELITA ENCINA OLIVA

**Sedimentos de leito para avaliação da contaminação por elementos potencialmente tóxicos em bacias hidrográficas costeiras de Pernambuco**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Aprovada em 29 de setembro de 2023

_____

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Orientador

Universidade Federal do Piauí

BANCA EXAMINADORA

_____

Profa. Dra. Lily Tello
Universidad Nacional Agraria LA Molina

_____

Profa. Dra. Maria Eugênia Ortiz Escobar
Universidade Federal do Ceará

_____

Prof. Júlio Cesar Azevedo Nobrega
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

_____

Dra. Jane Kelly Silva Araujo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

**DEDICO**

*Aos meus pais Emerita, Amir e Inéz.*

*As minhas irmãs Rocio, Marlin, Diana, Xhyamira e Zhenny.*

*Ao meu grande amigo Éder.*

*Porque sempre me escutaram, me guiaram e confiaram em mim*

## AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial aos meus pais e minhas irmãs, pelo suporte e carinho em tudo momento.

A meu orientador Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, pelo ensino, paciência, conselhos e suporte na produção da tese.

Aos meus coorientadores Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, Clístenes Williams Araújo do Nascimento e Rennan Cabral Nascimento, pelo apoio e ensino constante.

A Fernando Bruno Vieira Lima, pela amizade, discussões, sobretudo pelo apoio desde o mestrado.

Ao meu grande e melhor amigo brasileiro Éder, pela companhia, pela ajuda na informática, pelas sugestões, brigas, risadas, conselhos.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa Conservação do Solo e Qualidade ambiental Rennan, Clênia, Angelo, Pedro e Shirley pela ajuda nas coletas de campo, as sugestões e pela amizade sincera.

Aos meus amigos e colegas Franklone (viciado em café), Luiz (viciado em chocolate), Venâncio (rubro-negro doente) e Paula Caroline pelas conversas eternas, pelas anedotas, as fofocas, as risadas e pelo apoio em todo momento.

A Simone, Adriana e Josângela por sempre me ajudarem em diversas etapas do mestrado e do doutorado, principalmente com as análises.

Aos amigos que a pós graduação me deu, Jaciane, Taziane, Rafael, Cintia Caroline, Cinthia Atanázio, Nara, Rayanna Lucia, Gabriel, Danilo, Marilia, Amanda, Jackson, Paloma e Caio.

A Paula Renata, por me escutar, por seus bons conselhos, por sua disposição para me ajudar, e pelo ser um modelo a seguir.

Aos meus amigos peruanos Carlos Mestanza e Luz Palomino pelas eternas conversas por telefone, conselhos e risadas.

Às amigas desde a graduação Carla, Flor, Midori e Melissa, obrigadas por estar sempre me incentivando.

A todos os professores e servidores da Pós-Graduação em Ciência do Solo pela disponibilidade e conhecimentos transmitidos e a todas as demais pessoas que foram parte desta etapa dura, porém enriquecedora e maravilhosa do doutorado.

Por fim, à Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco - FACEPE pela concessão da bolsa do Doutorado e à UFRPE pela disponibilidade e infraestrutura para o desenvolvimento da Tese.

*“O aspecto mais triste da vida de hoje é que a ciência ganha em conhecimento mais rapidamente que a sociedade em sabedoria”*

Isaac Asimov

**Sedimentos de leito para avaliação da contaminação por elementos potencialmente tóxicos em bacias hidrográficas costeiras de Pernambuco**

## RESUMO GERAL

Estudar de forma integrada a qualidade do solo e sedimentos é fundamental para entender os impactos decorrentes das atividades agrícolas, urbanas e industriais nos recursos hídricos. Os sedimentos são o elo entre os ecossistemas terrestre e aquático. Portanto, alterações na qualidade do sedimento refletem os impactos decorrentes das diversas atividades antrópicas. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivos: (1) avaliar os teores totais de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em sedimentos de leito nas bacias hidrográficas dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe, assim como os teores destes elementos em amostras de solo de diferentes áreas da bacia do rio Ipojuca, (2) determinar a concentração dos EPTs nos diferentes compartimentos da matriz do sedimento por meio de extração sequencial, (3) avaliar a influência do tamanho de partículas/sedimentos na retenção de EPTs, (4) avaliar o grau de contaminação das bacias Beberibe e Jaboatão mediante o uso de índices de contaminação, assim como o risco ecológico potencial que representam os contaminantes. Foram coletadas amostras de solos nas áreas de Caatinga, banco de canal e em áreas com cultivo da cana-de-açúcar na bacia hidrográfica do rio Ipojuca. Foram coletadas amostras de sedimentos de leito nos primeiros 5 cm das três bacias hidrográficas supracitadas. Na bacia do rio Ipojuca os EPTs foram avaliados nas frações de 2 mm, 63µm e 32µm. Os EPTs foram analisados em ICP-OES. Na bacia do rio Ipojuca, as concentrações médias de Mn (447 mg $kg^{-1}$), Pb (49,39 mg $kg^{-1}$) e Zn (64,85 mg $kg^{-1}$) foram superiores a montante, especificamente na área de Caatinga. A jusante, as maiores concentrações foram de Cr (43,92 mg $kg^{-1}$), Fe (43969 mg $kg^{-1}$) e Ni (17,60 mg $kg^{-1}$), especificamente no banco de canal. No sedimento de leito, as concentrações de Ni, Pb e Zn foram superiores a montante, enquanto Cr, Fe e Mn foram superiores a jusante. As maiores concentrações de EPTs foram encontrados em partículas de diâmetros < 32µm. O Cr e o Fe apresentam o menor risco ecológico por apresentar maior concentração na fração residual, enquanto Mn e Ni apresentam maior concentração na fração trocável, portanto, apresentam maior risco ambiental. Na bacia do rio Beberibe, as médias de Mn, Pb e Zn foram superiores na época úmida; já os teores de Cr, Cu, Ni e matéria orgânica (MO) foram superiores na época seca. Na bacia do Rio Jaboatão, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn e a MO foram superiores na primeira coleta e apenas o Pb foi superior na época seca. As duas bacias apresentam contaminação alta por Cu, contaminação considerável por Zn, enquanto na bacia do Beberibe observou-se contaminação moderada por Pb e na bacia do Jaboatão a mesma tendência foi observada para Cr, Mn, Ni e Pb. A bacia do Beberibe apresenta risco ecológico baixo a considerável, enquanto a bacia do Jaboatão apresenta risco ecológico baixo. A bacia do rio Beberibe apresentou maior risco ambiental por Mn e Ni, pois apresentou considerável porcentagem destes elementos na fração trocável. O maior risco ambiental na bacia do rio Jaboatão é gerado pelo Mn. No rio Beberibe, o Mn vem de fontes naturais enquanto os demais metais de fontes antropogênicas. Na bacia do rio Jaboatão, Fe e Ni provêm de fontes litogênicas e Mn, Zn, Pb, Cr e Cu vêm de fontes antropogênicas.

Palavras-chave: Metais pesados. Risco ambiental. Risco potencial ecológico. Índices de contaminação.

**Bed sediments for assessing contamination by potentially toxic elements in coastal river basins in Pernambuco**

## GENERAL ABSTRACT

An integrated study of soil and sediment quality is fundamental to understanding the impacts of agricultural, urban, and industrial activities on water resources. Sediments are the link between terrestrial and aquatic ecosystems. Therefore, changes in sediment quality reflect the impacts of various anthropogenic activities. The objectives of this study were (1) to evaluate the total levels of potentially toxic elements (PTEs) in riverbed sediments in the Ipojuca, Jaboatão, and Beberibe watersheds, as well as the levels of these elements in soil samples from different areas of the Ipojuca river basin, (2) determine the concentration of PTEs in the different compartments of the sediment matrix using sequential extraction analysis, (3) evaluate the influence of particle/sediment size on the retention of PTEs, (4) evaluate the degree of contamination of the Beberibe and Jaboatão basins using contamination indices, as well as the potential ecological risk posed by the contaminants. Soil samples were collected from Caatinga areas, channel banks, and areas where sugar cane has grown in the Ipojuca River basin. Riverbed sediment samples were collected from the first 5 cm of the three river basins aforementioned. In the Ipojuca River, PTEs were evaluated in the 2 mm, 63µm, and 32µm fractions. The PTEs were analyzed using ICP-OES. In the Ipojuca River basin, the average concentrations of Mn (447 mg $kg^{-1}$), Pb (49.39 mg $kg^{-1}$) and Zn (64.85 mg $kg^{-1}$) were higher upstream, specifically in the Caatinga area. At downstream, the highest concentrations were of Cr (43.92 mg $kg^{-1}$), Fe (43969 mg $kg^{-1}$), and Ni (17.60 mg $kg^{-1}$), mainly in the channel bank. In the riverbed sediment, Ni, Pb, and Zn concentrations were higher upstream, while Cr, Fe, and Mn were higher downstream. The highest concentrations of PTEs were found in particles with diameters < 32µm. Cr and Fe present the lowest ecological risk because they have a higher concentration in the residual fraction, while Mn and Ni have a higher concentration in the exchangeable fraction and therefore present a higher environmental risk. In the Beberibe River basin, the averages for Mn, Pb, and Zn were higher in the first sampling, while the levels of Cr, Cu, Ni, and organic matter (OM) were higher in the second sampling. In the Jaboatão River basin, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, and OM were higher in the first sampling and only Pb was higher in the second sampling. Both catchments show high contamination by Cu, and considerable contamination by Zn, while in the Beberibe basin, there was moderate contamination by Pb and in the Jaboatão basin the same trend was observed for Cr, Mn, Ni, and Pb. The Beberibe basin presents a low to considerable ecological risk, while the Jaboatão basin presents a low ecological risk. In the Beberibe River basin, there was a higher environmental risk for Mn and Ni because it has a considerable percentage of these elements in the exchangeable fraction. The greatest environmental risk in the Jaboatão River basin is generated by Mn. In the Beberibe River, Mn comes from natural sources, while the other metals derives from anthropogenic sources. In the Jaboatão river basin, Fe and Ni originated from natural sources and Mn, Zn, Pb, Cr, and Cu derive from anthropogenic sources.

Keywords: Heavy metals. Environmental risk. Ecological risk potential. Contamination indices.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO II - AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS E SEDIMENTOS DA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA

**Figura 1** - Localização da bacia hidrográfica do rio Ipojuca e distribuição dos pontos de coleta de solo e sedimento ..... 50

**Figura 2** - Uso e cobertura da terra da bacia do rio Ipojuca ..... 51

**Figura 3** - Concentrações de EPTs (mg $kg^{-1}$ e g $kg^{-1}$) no sedimento de leito a montante (LM) e a jusante (LJ) ..... 59

**Figura 4** - Variação das concentrações (médias + SD) de Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn em três diâmetros de partícula ..... 62

**Figura 5** - Localização dos pontos A e B de coleta na cidade de Belo Jardim ..... 63

**Figura 6** - Distribuição percentual de Cr, Fe, Mn, Ni e Pb nas principais frações do sedimento de leito na bacia do rio Ipojuca ..... 65

### CAPÍTULO III – ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE LEITO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS E AGRÍCOLAS: TEOR TOTAL, FRACIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

**Figura 1** - Localização da bacia do rio Jaboatão e os pontos de coleta ..... 77

**Figura 2** - Localização da bacia do rio Beberibe e os pontos de coleta de sedimento .....78

**Figura 3** - Pontos de coleta a montante e a jusante das bacias dos rios Jaboatão (a, b) e Beberibe (c, d) .....80

**Figura 4** - Coleta de amostra de referência de sedimento e de fundo ..... 81

**Figura 5** - Variação temporal do Fator de contaminação + SD e Fator de Enriquecimento + SD na bacia do rio Beberibe na época úmida de 2021 e seca de 2022 ..... 92

**Figura 6** - Variação temporal do Fator de contaminação + SD e Fator de Enriquecimento + SD na bacia do rio Jaboatão na época úmida de 2021 e seca de 2022 ..... 93

**Figura 7** - Distribuição espacial do Índice de Carga Poluidora (PLI) dos EPTs no sedimento de fundo da bacia do Rio Beberibe ..... 94

**Figura 8** - Distribuição espacial do Índice de Carga Poluidora (PLI) dos EPTs no sedimento de fundo da bacia do Rio Jaboatão ..... 95

**Figura 9 -** Distribuição de frações extraídas sequencialmente dos EPTs em sedimentos das bacias Beberibe, Jaboatão e amostras de referência de sedimento .....101

**Figura 10 -** Análise de agrupamento de concentrações de metais no sedimento na bacia do rio Beberibe, de acordo com o método de Ward ..... 103

**Figura 11 -** Análise de agrupamento de concentrações de metais na bacia do rio Jaboatão, de acordo com o método de Ward ..... 104

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Classificação de contaminantes em sedimentos de água doce .....32

**CAPÍTULO II - AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA**

**Tabela 1** - Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão de EPTs em solos da bacia hidrográfica do Ipojuca ..... 55

**Tabela 2 -** Valores de Referência de Qualidade para Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, e concentrações médias background (naturais) no solo do estado de Pernambuco e da bacia do rio Ipojuca... 57

**Tabela 3 -**. Concentrações totais de EPTs (mg $kg^{-1}$) em sedimentos de rios do mundo e do presente trabalho ..... 60

**Tabela 4** - Concentrações totais de EPTs nos dois pontos selecionados (63µm) ..... 64

**CAPÍTULO III - ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE LEITO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS E AGRÍCOLAS: TEOR TOTAL, FRACIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO**

**Tabela 1 -** Localização dos pontos de coleta das bacias dos rios Beberibe e Jaboatão ..... 79

**Tabela 2 -** Concentrações totais de metais (mg $kg^{-1}$) no sedimento de fundo, carbono orgânico (mg $kg^{-1}$) e Porcentagem de matéria orgânica da bacia do rio Beberibe ..... 87

**Tabela 3 -** Concentrações totais de metais (mg $kg^{-1}$) no sedimento de fundo, carbono orgânico (mg kg-1) e Porcentagem de matéria orgânica da bacia do rio Jaboatão ..... 87

**Tabela 4** - Fatores de ricos ecológico para o metal ($E_f^i$) e potencial de risco ecológico (PRI) de metais pesados em sedimento de leito da bacia do rio Beberibe..... 97

**Tabela 5 -** Fatores de ricos ecológico para o metal ($E_f^i$) e potencial de risco ecológico (PRI) de metais pesados em sedimento de leito da bacia do rio Jaboatão ..... 99

**Tabela 6** - Matriz de correlação de Spearman dos EPTs e Matéria Orgânica (MO) na bacia dos rios Beberibe e Jaboatão ..... 105

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL ..... 14
1.1. Hipóteses ..... 16
1.2. Objetivos ..... 16
*1.2.1. Objetivo geral* ..... 16
*1.2.2. Objetivos específicos* ..... 16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 18
2.1. Contaminação dos ambientes fluviais ..... 18
2.2. Contaminação de bacias hidrográficas do litoral pernambucano ..... 18
2.3. Estudo de sedimentos como reservatório de contaminantes de bacias hidrográficas ..... 20
2.4. Contaminação dos sedimentos por metais pesados ..... 21
*2.4.1. Contaminação por resíduos urbanos e industriais* ..... 24
*2.4.2. Contaminação por EPTs em sistemas agrícolas* ..... 24
2.5. Relação da matéria orgânica e o tamanho de partícula com os EPTs ..... 25
2.6. Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos ..... 26
2.7. Métodos de avaliação do grau de contaminação por EPTS em sedimentos ..... 28
*2.7.1. Índices geoquímicos* ..... 28
*2.7.2. Índice do Risco Ecológico Potencial (PRE)* ..... 29
*2.7.3. Guia Diretrizes de qualidade de sedimento (DQS)* ..... 29
Referências Bibliográficas ..... 32
3. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA SOB DIFERENTES ÁREAS DE FONTES DE SEDIMENTO ..... 46
Resumo ..... 46
Abstract ..... 47
3.1. Introdução ..... 48
3.2. Material e métodos ..... 49
*3.2.1. Área de estudo* ..... 49
*3.2.2. Seleção das áreas coleta de solo e sedimento* ..... 50
*3.2.3. Análise química do solo e sedimento* ..... 51
*3.2.4. Extração sequencial dos metais* ..... 52
3.3. Resultados e discussão ..... 53
*3.3.1. Concentrações totais dos EPTs para solos da bacia hidrográfica do rio Ipojuca* ..... 53
*3.3.2. Concentrações totais dos EPTs no sedimento de fundo* ..... 57

*3.3.3. Concentração de metais em três diferentes tamanhos de partícula* ..... 61
*3.3.4. Extração sequencial dos EPTs* ..... 63
3.4. Conclusões ..... 66
4. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE LEITO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS E AGRÍCOLAS: TEOR TOTAL, FRACIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO ..... 73
Resumo ..... 73
Abstract ..... 74
4.1. Introdução ..... 75
4.2. Material e métodos ..... 77
*4.2.1. Área de estudo* ..... 77
*4.1.1. Coleta do material de sedimento e solo* ..... 79
*4.1.2. Análise física e química* ..... 81
*4.1.2.1. Determinação do carbono orgânico total* ..... 81
*4.1.2.2. Análise de elementos potencialmente tóxicos.* ..... 81
*4.1.3. Extração sequencial dos metais* ..... 82
*4.1.4. Índices geoquímicos* ..... 83
*4.1.5. Potencial de Risco Ecológico (PRE)* ..... 84
*4.1.6. Diretriz de qualidade de sedimento* ..... 85
*4.1.7. Análise estatística* ..... 85
4.3. Resultados e discussão ..... 85
*4.3.1. Concentrações dos EPTs no sedimento de fundo e comparação com as diretrizes de qualidade do sedimento* ..... 85
*4.3.2. Avaliação do grau de contaminação no sedimento de fundo* ..... 90
*4.3.3. Avaliação do Potencial de Risco Ecológico (PRI)* ..... 96
*4.3.4. Fracionamento de EPTs em sedimento* ..... 99
*4.3.5. Análise de agrupamento e correlação* ..... 102
4.4. Conclusões ..... 106
Referências Bibliográficas ..... 106
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS ..... 114

# 1. INTRODUÇÃO GERAL

Os recursos hídricos constituem um meio de vital importância no desenvolvimento das diversas atividades do homem. Estima-se que a população mundial será de aproximadamente 9,7 bilhões até 2050, tendo a maior concentração de pessoas nos centros urbanos e, por conseguinte, uma maior pressão nos recursos naturais solo e água. Junto com o crescimento populacional vem o aumento na produção de resíduos, que em muitos casos são despejados diretamente nos recursos hídricos sem o tratamento adequado. Portanto, entende-se como primordial avaliar o grau de poluição desses ambientes.

Inicialmente, as pesquisas focaram no estudo da qualidade da água. Entretanto, estudar a contaminação nessa matriz isoladamente pode não refletir a contaminação real em uma determinada área em função do caráter transitório dos contaminantes na forma solúvel. Nesse sentido, o estudo do sedimento de leito e em suspensão tem ganhado força nas últimas décadas, uma vez que em torno de 90% dos contaminantes podem estar retidos nessas partículas e permanecerem armazenados por longos períodos.

No Brasil, estudos do sedimento como indicador da contaminação em escala de bacia hidrográfica e sua variabilidade espacial e temporal ainda são escassos. Na região Nordeste e, especificamente no estado de Pernambuco, os estudos ainda são incipientes, apesar de apresentarem o terceiro e sétimo dos rios mais poluídos do país, Ipojuca e Capibaribe, respectivamente.

Dentre as principais fontes de contaminação pontual ou não pontual em bacias hidrográficas, destacam-se os efluentes agrícolas, residenciais e industriais, assim como os fertilizantes e defensivos agrícolas. A transferência de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos ocorre na forma dissolvida ou associada aos sedimentos, que funcionam como o elo de qualidade entre o ecossistema terrestre e aquático, ou seja, reflete os impactos ocorridos nos solos ao longo da área de captação a curto, médio e longo prazo. Os metais pesados ou elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são os principais contaminantes inorgânicos, devido a sua capacidade de gerar toxicidade mesmo em baixas concentrações, além de possuir elevada persistência no ambiente em decorrência da sua nula degradação em curto tempo.

As bacias hidrográficas dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe são sistemas fluviais litorâneos do estado de Pernambuco, Brasil, e apresentam extensas áreas urbanas e agrícolas.

As áreas urbanas encontram-se sob diversas atividades industriais que despejam os efluentes nos rios junto com o esgoto urbano, em muitos casos, sem nenhum tratamento ou tratamento insuficiente. As áreas agrícolas são representadas principalmente pelo cultivo da cana-de-açúcar. Essas áreas recebem grandes quantidades de fertilizantes químicos e orgânicos, além de defensivos químicos. No entanto, uma grande porcentagem desses produtos não é aproveitada pela planta e termina sendo depositados no solo. Devido ao tipo de produção, sem cobertura vegetal durante um certo período do ano, e ao relevo, os processos erosivos assumem papel relevante na transferência e armazenamento de sedimentos e contaminantes nos cursos d´água.

Determinar a concentração total de EPTs pode fornecer informação sob a presença desses elementos em todos os compartimentos da matriz do sedimento, muitos dos quais podem ser oriundos do material de origem e/ou estarem retidos na fase mais estável. Nesse sentido, é importante determinar a disponibilidade dos metais com concentrações mais elevadas no solo e sedimento. Esse objetivo pode ser alcançado com técnicas como a extração sequencial, que classifica os metais em cinco frações: trocável, solúvel em ácido (ligado a carbonato), redutível (ligado a óxidos de Fe/Mn/Al), oxidável (ligado a matéria orgânica e sulfetos) e residual (silicato), os quais representam graus decrescentes de mobilidade do metal.

Existem diversos índices de contaminação que ajudam a avaliar qualitativamente o grau de contaminação de uma bacia hidrográfica. Esses índices são chamados de índices geoquímicos, a exemplo do fator de contaminação, fator de enriquecimento, índice de carga polidora e índice de risco ecológico. Adicionalmente, as diretrizes de qualidade de sedimentos (sediment quality guidelines - SQGs) são relevantes do ponto de vista comparativo e são úteis desde que não sejam interpretados de forma isolada.

## 1.1. Hipóteses

- O grau de contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos sedimentos de leito é maior em uma bacia hidrográfica predominantemente urbana quando comparado com uma bacia agrícola-urbana em decorrência da maior descarga pontual de contaminantes;
- A determinação de EPTs em diferentes tamanhos de partículas de sedimento de leito da bacia do rio Ipojuca indica que a maior concentração se encontra nas partículas de menor tamanho em função da sua elevada carga iônica;
- A extração sequencial em sedimentos de leito nas três bacias hidrográficas estudadas indica que a maior concentração da maioria dos EPTs se encontra na fração trocável, fração de baixa estabilidade, portanto, maior risco ambiental;
- O sedimento de leito é um bom indicador ambiental da contaminação por metais potencialmente tóxicos em bacias hidrográficas da região costeira de Pernambuco, sendo uma alternativa de monitoramento mais rápida e viável para as agências ambientais.

## 1.2. Objetivos

### *1.2.1. Objetivo geral*

Investigar o grau de contaminação de três bacias hidrográficas do litoral pernambucano por meio da avaliação da concentração total e do fracionamento de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de leito em três tamanhos de partículas, além da utilização de índices geoquímicos e comparação com diretrizes de qualidade de sedimentos.

### *1.2.2. Objetivos específicos*

- Avaliar os níveis de concentração total de Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Fe e Mn em sedimentos de leito das bacias hidrográficas dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe;
- Determinar a mobilidade dos metais mencionados dentro da matriz do sedimento mediante a análise de extração sequencial nas bacias hidrográficas dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe;

- Avaliar os níveis de contaminação de EPTs em sedimentos de leito por meio da utilização de índices geoquímicos e diretrizes de qualidade de sedimento;
- Avaliar o risco ecológico potencial por EPTs em sedimentos de leito nas bacias hidrográficas dos rios Jaboatão e Beberibe;
- Avaliar a distribuição de Pb, Zn, Ni, Cr, Fe e Mn em solos de áreas do bioma Caatinga, de cultivo de cana-de-açúcar e de bancos de canais do curso fluvial principal da bacia do rio Ipojuca;
- Avaliar a concentração de metais pesados em diferentes diâmetros de partícula (< 32µm, <63µm e <2mm) em sedimento de leito da bacia do rio Ipojuca;
- Divulgar os resultados para os comitês das bacias hidrográficas, contribuindo para o monitoramento da contaminação na região.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Contaminação dos ambientes fluviais

A população mundial está em constante crescimento. Estima-se que, para o ano de 2050, o número de pessoas na terra será de aproximadamente 9,7 bilhões (ONU, 2017). No Brasil, para o mesmo ano, teremos cerca de 233 milhões de habitantes e no Estado de Pernambuco 10,3 milhões (IBGE, 2020). Esse incremento continuará estimulando o aumento das atividades econômicas, gerando a transformação progressiva das condições de equilíbrio natural dos sistemas aquáticos. Ao mesmo tempo, o conhecimento do grau de impacto sob esses sistemas, que acabam comprometendo a qualidade ambiental, foi ganhando destaque (BORINELLI, 2011; OMWENE et al., 2018; MAO et al., 2020; SILVA et al., 2019). Desse modo, a contaminação dos corpos hídricos é um problema socioambiental, em decorrência do lançamento de rejeitos contendo diversos contaminantes orgânicos, inorgânicos e nutrientes, além de contaminantes derivados de produtos usados nas áreas agrícolas e que conseguem chegar nos rios principalmente pelo processo da erosão (SARAIVA et al., 2009).

A alteração da qualidade das bacias hidrográficas também é gerada pelo desmatamento descontrolado, pela agricultura e pastagem extensiva. Essas atividades ocasionam o aumento dos processos erosivos nas margens dos rios e de diversos corpos hídricos, transporte de sedimentos e assoreamento nos rios e reservatórios (CARVALHO et al., 2005). Os sedimentos transportados ao longo do rio podem afetar a qualidade da água uma vez que atuam como reservatórios de contaminantes inorgânicos e orgânicos resistentes, podendo gerar inúmeras reações tóxicas para organismos aquáticos (JAISHANKAR et al., 2014). Portanto, a qualidade do sedimento é constantemente usada como indicador de impactos decorrentes de atividades antrópicas (ISLAM et al., 2015; LIAO et al., 2017).

## 2.2. Contaminação de bacias hidrográficas do litoral pernambucano

No estado de Pernambuco foram realizados estudos pelo SOS Mata atlântica nos municípios de Recife, Olinda e Jaboatão dos Guararapes. Esses trabalhos indicaram que 82% das áreas encontram-se com Índice de Qualidade da Água (IQA) regular e 18% delas com IQA ruim (SOS MATA ATLÂNTICA, 2019). Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) (2018), cerca de 100 milhões de brasileiros encontram-se sem tratamento de esgoto adequado.

Segundo o estudo publicado pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) em 2013, dentre os rios mais poluídos no Brasil, dois localizam-se no estado de Pernambuco, o Rio Ipojuca e o Rio Capibaribe, os quais ocupam a terceira e sétima posição, respectivamente. No Rio Ipojuca foram realizados a análise da água durante 20 anos. Os resultados evidenciaram alto grau de poluição (GUNKEL et al., 2007; SOBRAL et al., 2016). A contaminação da água no rio Ipojuca é atribuída ao aporte de matéria orgânica biodegradável, aos aportes de esgoto não tratados, aos impactos da fertirrigação com vinhaça em áreas com cana-de-açúcar (GUNKEL et al., 2007) e ao uso de agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar (FERREIRA et al., 2016).

A Agência Estadual do Meio ambiente – CPRH (2019) vem realizando constante monitoramento das águas dos rios do Estado de Pernambuco e no último relatório apresentado foi evidenciado que todos os rios apresentam algum grau de comprometimento das águas, como são os casos dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe. O estudo também evidencia as atividades industriais mais frequentes nas bacias: produtos químicos diversos, produtos alimentares, metalúrgica, têxtil, bebidas, papel/papelão, matéria plástica, sucroalcooleira, vestuário/artefatos/tecidos, calçados, mecânica, produtos farmacêuticos/veterinário, material de transporte, entre outros.

Em relação ao estudo de sedimentos, diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de avaliar a contaminação de EPTs na bacia do rio Ipojuca. Esses estudos encontraram elevadas concentrações e fluxos de diferentes metais potencialmente tóxicos associados aos sedimentos fluviais, provenientes de diversas fontes (SILVA et al., 2015, SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2018; SILVA et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2019). Silva et al. (2015) encontraram elevadas concentrações de Pb e Zn no exutório dessa bacia hidrográfica durante o alto regime de vazão. Esses pesquisadores atribuíram os resultados às possíveis fontes de poluição: produtos de combustão de petróleo e carvão como resíduos de pneus; à indústria da cana-de-açúcar e ao uso em larga escala de substâncias químicas potencialmente tóxicas, como pesticidas e inseticidas, efluentes de atividades industriais e lodo de esgoto não tratado. Silva et al. (2019) encontraram enriquecimento moderado para Cu, enriquecimento moderado para As, Mn e Ni e, enriquecimento severo para Pb e Zn quando comparados as concentrações destes metais em sedimentos de suspensão no rio Ipojuca com os teores e solos sob condições com mínima intervenção antrópica. Outro estudo demostrou que sedimentos de fundo também exibiram contaminação por metais no rio Ipojuca mediante o uso de índices de contaminação, onde foi evidenciado contaminação

moderada por Cu, Mn, Pb, As, Hg e Cr, enquanto o Ni e Zn evidenciaram contaminação considerável e muito alta, respectivamente (SILVA et al., 2017).

### 2.3. Estudo de sedimentos como reservatório de contaminantes de bacias hidrográficas

Os sedimentos são partículas minerais ou orgânicas, com granulometria variável, transportados ou depositados no fundo dos rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos. Além de constituir um amontoado de partículas heterogêneas, podem conter diferentes materiais inorgânicos (denominados EPTs) e orgânicos como detritos, bactérias e algas. Os sedimentos fluviais são transportados no leito (rolando, saltando ou deslizando) ou em suspensão, os quais podem ser depositados rapidamente ou ser transportados por longas distâncias dependendo da capacidade transporte do escoamento, além do tamanho e característica das partículas (POPP, 1998). Segundo Akindele e Olutona (2014), os sedimentos transportados pelo escoamento superficial se depositam no leito dos rios quando a velocidade do escoamento é muito baixa para mantê-los em suspensão.

Os diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, oriundos de fontes naturais ou antropogênicas, são transportados e distribuídos na fase dissolvida ou particulada (SIN et al., 2001). Com o tempo, esses contaminantes tendem a se acumular no sedimento (SHRIVASTAVA et al., 2003) e, dependendo das condições ambientais, podem ser liberados na coluna d'agua tornando-se biodisponíveis. Assim, mudanças nas condições redox, pH e presença de quelantes podem propiciar diferentes disposições das espécies para o sistema (ROCHA; ROSA; CARGOSO, 2004).

Os sedimentos são componentes de importância ecológica do habitat aquático, além de constituir um reservatório importante de contaminantes, portanto, desempenham um papel relevante na manutenção do estado trófico nesses ambientes. Dessa forma, os estudos quantitativos e qualitativos acerca dos sedimentos se tornam indispensáveis para avaliar a qualidade dos recursos hídricos a curto, médio e longo prazo (VAROL et al., 2011). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2005), o sedimento não é apenas um agente acumulador de poluentes e nutrientes, também é um ambiente de troca e/ou interações desses elementos com a coluna d'água e a biota residente. Devido a essas características, os sedimentos são amplamente utilizados como indicadores para a avaliação da poluição por metais em ambientes aquáticos (ISLAM et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Concentrações de EPTs acima dos níveis aceitáveis em sedimentos podem causar efeitos adversos nos organismos aquáticos e à saúde humana, seja mediante o uso direto da

água ou indiretamente a través da cadeia trófica pelo processo de bioacumulação e/ou biomagnificação (ALI et al., 2016; OUYANG et al., 2018). Esse processo é devido a sua nula degradação em curto tempo (KESHAVARZI; KUMAR, 2019).

Atualmente, existem diversas pesquisas que estudaram o sedimento dos rios para avaliar a contaminação em bacias hidrográficas (AKINDELE et al., 2020; ALI et al., 2022; BENSON et al., 2018; ISLAM et al., 2018; LIU et al., 2019; MA et al., 2016; MIRANDA et al., 2022; VAROL et al., 2011; XIA et al., 2020). No Brasil, predominam os estudos nas regiões sul e sudeste (CARDOSO-SILVA et al., 2016; KIM et al., 2016; MACHADO et al., 2017; SCHWANTES et al., 2021). Os estudos reafirmam a importância e eficácia do uso de sedimentos como indicador da contaminação.

## 2.4. Contaminação dos sedimentos por metais pesados

Naturalmente, os metais pesados geralmente ocorrem em baixas concentrações (MATTIAZZO, 1992). Sua presença na crosta terrestre é inferior a 0,01% e alguns deles são necessários no ciclo de vida dos organismos como o caso de micronutrientes Mn, Fe, Zn, Co e Ni, mas que devido à determinadas atividades antrópicas se tornam potencialmente tóxicos (BIASIOLI, 2007; GONÇALVEZ et al., 2008). A concentração natural depende principalmente do tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado (FADIGAS et al., 2002). Assim, os valores médios de metais pesados no mundo são muito variados em decorrência da diversidade de solos e dos métodos de extração utilizados (ABREU et al., 2002). Segundo Mello e Alleoni (2009), no Brasil, os teores médios de metais são inferiores aos valores médios reportados em diversas publicações internacionais, com exceção do Cd. Nos sedimentos de rios, os teores de metais pesados são ainda mais variáveis e dependerá de diversos fatores como a localização, uso da terra na área de captação da bacia hidrográfica, tratamentos dos resíduos, entre outros. Assim, em áreas urbanas e industrializadas é possível encontrar maiores teores de metais que em bacias de áreas preservadas.

Para que a toxicidade seja considerada, as concentrações totais de metais pesados devem ser comparadas com a concentração acima de uma faixa limite (AMARAL et al., 1992). A disponibilidade desses elementos geralmente é baixa em pH acima de 6,5 e diminui com o aumento do pH devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1987).

Os EPTs, por serem geralmente cátions, reagem com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. Os números de coordenação dos cátions tipicamente são 2, 4 e 6 e as espécies formadas na reação de coordenação pode ser eletricamente positiva, neutra ou negativa. Quando o cátion metálico central e os ligantes estão em contato direto, o complexo é chamado de esfera interna. Por outro lado, se uma ou mais moléculas de água estiveram entre elas, o complexo é de esfera externa. Quando a água é o único ligante, os cátions formam um complexo de hidratação, nesse caso, os cátions estão livres. A diminuição do pH favorece a formação de cátion metálicos livres. À medida que o pH aumenta, favorece a formação de complexos metálicos (MELLO; ALLEONI, 2009). Os óxidos de Fe, Al e Mn adsorvem grandes quantidades de metais pesados (ARAÚJO et al., 2002), mas esses também são adsorvidos por coloides orgânicos e inorgânicos (CANELLAS et al., 1999).

A importância do estudo dos metais pesados é devido à tendência de gerar diversos efeitos adversos aos seres humanos e organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações (ALI et al., 2016; DUODU et al., 2016; WANG et al., 2020; XIA et al., 2020), além de apresentarem alta persistência e nula biodegradação a curto e médio prazo (ISLAM et al., 2018; BING et al., 2019). Esses elementos podem ser carcinogênicos e mutagênicos, além de causar doenças cardiovasculares e reduzir a absorção de micronutrientes pelo organismo (MORAES et al., 2009). O fato de possuir elevada persistência no ambiente influi na sua capacidade de bioacumulação na cadeia trófica (ALI et al., 2016; OUYANG et al., 2018; KESHAVARZI; KUMAR, 2021).

No solo, os metais pesados encontram-se em minerais primários e secundários, precipitados ou co-precipitados e adsorvidos ou na solução solo (BRADY; WEIL, 2013), apresentando diversas interações complexas e, sua disponibilidade e mobilidade dependem de diversos fatores, principalmente do pH, além do potencial redox, capacidade de troca catiônica e competição por outros metais (MATTIAZZO et al., 2001). Já nos ambientes fluviais, especificamente, em sedimento, a solubilidade e mobilidade também dependem desses fatores, e podem ser alterados drasticamente pelos eventos hidrológicos extremos como as secas e enchentes. Esses eventos acontecem periodicamente e causam grandes prejuízos entre os diferentes setores das atividades humanas (APAC, 2013).

Em função das reações de adsorção, hidrólise e co-precipitação, apenas uma pequena quantidade de íons metálicos livres ficam dissolvidos na água e a maior quantidade fica associada ao sedimento (GAUR et al., 2005; VAROL, 2011). Por outro lado, metais retidos

nos sedimentos em suspensão acabam sendo incorporados nos sedimentos do leito em zonas de baixa turbulência, refletindo o histórico de poluição da área (VAROL, 2011; ISLAM et al., 2018; AKIDELE et al., 2020). Nesse sentido, as medições de poluentes apenas na água ou nos sedimentos em suspensão podem não ser conclusivas devido às flutuações da vazão e tempo de residência (KHAN et al., 2005). Assim, a análise do sedimento é uma fonte de dados fundamental sobre a poluição no meio aquático (BREKHOVSKIKH et al., 2002), além de explorar amplamente a variação da contaminação por estes elementos.

Devido à flutuação sazonal do fluxo, as diversas condições sedimentares, como tamanho de partícula, concentração de óxidos/hidróxidos de Fe/Mn, condição redox e teor de matéria orgânica podem afetar o comportamento dos metais no sedimento (WEI et al., 2016; ZHU et al., 2019). A transferência na coluna de água também é controlada pelo pH, sorção, composição química e mineralógica dos sedimentos e outras características físico-químicas da água (NAIDU et al., 1997; VAROL; ŞEN, 2012). A distribuição também é influenciada por ações antropogênicas, os quais podem gerar enriquecimento dentro dos organismos uma vez incorporado nos organismos (ISLAM et al., 2018; AKINDELE et al., 2020).

Dentre os principais responsáveis pela contaminação dos corpos hídricos em bacias hidrográficas urbanas, destacam-se o crescimento desordenados das grandes cidades, que despejam grandes quantidades de efluentes domésticos e industriais não tratados ou não tratados adequadamente (ISLAM et al., 2015). Outras fontes antropogênicas provêm da atividade agrícola, mediante o uso de fertilizantes, defensivos químicos, água de irrigação; além de atividades como a indústria metalúrgica (mineração, fundição, fabricação de metal), a queima de combustível de veículos automotores, fabricação de baterias e usinas de energia (CHEN et al., 2015; CHEN et al., 2021). A queima de combustíveis fósseis gera a dispersão de V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd e Ba, sendo que, sua concentração varia segundo o tipo de gasolina e petróleo (ALLOWAY, 1995). As fábricas que trabalham com ferro e aço emitem metais como Fe e Ni. As fábricas de baterias liberam quantidades consideráveis de Pb e Cd. De maneira geral, áreas altamente industrializadas apresentam altos teores de Cr, Fe, Ni, Zn, As, Cd, Hg e Pb no meio ambiente. Rachwal et al. (2015) mencionam que aproximadamente 10% dos resíduos urbanos apresentam metais em sua composição, podendo gerar contaminação no ambiente se não forem devidamente tratados.

### *2.4.1. Contaminação por resíduos urbanos e industriais*

Diversos estudos apontaram elevadas concentrações de EPTs em sedimentos como resultado de atividades agrícolas, industriais, e rejeitos não tratados adequadamente (COXON, ODHIAMBO, GIANCARLO, 2016; ISLAM et al., 2015; ISLAM et al., 2018; TORO et al., 2016). Esses estudos demonstraram que mais de 90% dos EPTs se concentram adsorvidos/precipitados nos sedimentos de leito ou em suspensão, podendo persistir por longos períodos no ambiente. Assim, os sedimentos são frequentemente utilizados como indicadores de poluição nestes ambientes (ALI et al., 2020; KUMAR et al., 2021; SUN et al., 2019; XU et al., 2017)

Os resíduos provenientes das indústrias siderúrgicas, como a lama de altos-fornos que é utilizada na fabricação da cerâmica, apresentam elevados teores de Zn, mas também pode conter Pb e Cd (FAVARIN; MARINI, 2000). Quando esse resíduo é incorporado ao solo como fonte de Zn para as culturas agrícolas, pode gerar toxidez por Cd e Pb (ANDRADE et al., 2008). O resíduo da indústria siderúrgica usado na agricultura como fonte de micronutrientes pode incorporar quantidades consideráveis de Zn e Fe, mas também Cd e Pb (ACCIOLY et al., 2000).

Segundo a Agência Estadual do Meio ambiente – CPRH (2019), principalmente nas bacias litorâneas do estado de Pernambuco, o uso de solo é predominantemente urbano e industrial, além de plantações de cultivos como a cana-de-açúcar. As atividades industriais predominantes nas bacias hidrográficas da região são voltadas para produtos alimentícios, produtos farmacêuticos/veterinários, bebidas, papel/papelão, metalúrgica, perfumes/sabões/velas, matéria plástica, material elétrico/comunicação, sucroalcooleira, vestuário/artefatos/tecidos, calçados, mecânica, produtos farmacêuticos/veterinário e material de transporte. As, nos seus processos, as indústrias podem gerar grandes quantidades de resíduos, que muitas vezes por não serem estabelecimentos regularizados, os resíduos não recebem o tratamento adequado e finalmente são despejados nos rios, junto com o esgoto urbano.

### *2.4.2. Contaminação por EPTs em sistemas agrícolas*

Nos sistemas agrícolas e, principalmente na agricultura tecnificada, ocorrem aumentos não naturais de metais pesados nos solos, os quais resultam da deposição atmosférica, de resíduos urbanos e industriais, de fertilizantes e corretivos e da irrigação com água contaminada (ALLOWAY, 1990), além da aplicação de defensivos agrícolas como os

fungicidas, herbicidas e inseticidas (VILLAREAL et al., 2006). Esses agroquímicos são amplamente utilizados com a finalidade de garantir as altas produtividades das culturas. Os defensivos químicos podem adicionar ao sistema biocidas persistentes, além de EPTs. Os fertilizantes minerais e orgânicos, bem como corretivos agrícolas, também podem adicionar EPTs ao sistema (SANTOS et al., 2002; AMARAL et al., 1992).

Os pesticidas e fungicidas podem conter quantidades expressivas de Cu, Zn, Pb e As (GHARAIBEH et al., 2020). Vieira et al. (2011) observaram que a maioria dos defensivos contêm átomos de Cu. Os fertilizantes e corretivos e os defensivos químicos agrícolas podem conter metais pesados na sua composição, como impurezas ou sais de Mn, Zn e compostos metalorgânicos usados em sua composição (MELLO; ALLEONI, 2009). Estudos mostraram que fertilizantes fosfatados contêm grandes quantidades de Cd na sua composição (BALTAS et al., 2020; UEMURA, 2000; WAALKES, 2000). Gimeno-García et al. (1996) observaram que o uso de fertilizantes fosfatados gerou incremento significativos de Mn, Zn, Co e Pb no solo. Os biossólidos contêm Cu, Zn, Pb e Cd, assim como esterco bovino pode conter quantidades consideráveis de As, Cu, Zn e Hg. Ademais, os efluentes agrícolas e industriais contêm frequentemente elevados teores de Ni e Hg (YE et al., 2017; SHI et al., 2019; GHARAIBEH et al., 2020). Neste sentido, os metais pesados provenientes nessas e em outras fontes, podem ser transferidos aos rios via processos erosivos (NI; MA, 2018; SHI et al., 2019; WANG et al., 2020).

## 2.5. Relação da matéria orgânica e o tamanho de partícula com os EPTs

A matéria orgânica tem grande afinidade pelos EPTs. Esta afinidade manifesta-se na exposição de sítios de adsorção dos grupos carboxílicos e fenólicos principalmente, bem como pela ação de agente complexante do metal, ou seja, a retenção é dada pela formação da associação organo-metal, que pode ocorrer na fase sólida e na fase líquida (MOOLENAAR; BELTRAMI, 1998). Quando ocorre a complexação, a matéria orgânica pode manter o metal em solução (MELLO; ALLEONI, 2009). O húmus e outras formas orgânicas podem quelatar os metais alterando assim sua disponibilidade (MOOLENAAR; BELTRAMI, 1998). Assim quando a ligação da matéria orgânica e o metal pesado forma complexos tipo 2:1 (dois ligantes para um metal) produz estrutura fechada tipo quelato. Quando o complexo é de tipo 1:1 (um ligante para um metal) forma uma estrutura aberta. Ambientes com pH baixos favorecem a formação de complexos de tipo quelatos e com o aumento do pH favorece a formação de complexos tipo 1:1 (STEVENSON, 1977).

Uma parte dos metais contidos nos sedimentos encontra-se na forma solúvel ou trocável e outra parte permanece retida fortemente pelos materiais orgânicos presentes (BRADY; WEIL, 2013). A interação dos compostos orgânicos com os metais pesados é governada pelas características químicas dos metais pesados, sua concentração no sistema, o pH e a estrutura dos compostos orgânicos. Os compostos orgânicos presentes podem imobilizar os metais pesados por adsorção e complexação (ZHU et al., 2019) e podem ser mobilizados por principalmente por dessorção, troca de ligantes e dissolução (BOLAN et al., 2014).

Condições de oxido-redução também exercem papel importante na disponibilidade de EPTs. O Cr na forma oxidada é móvel e se torna tóxico; o Fe e o Mn na forma reduzida podem ser tão solúveis que podem causar toxicidade além de ter a capacidade de disponibilizar outros metais como o Cd por causa da competição (BARTLET; ROSS, 2005).

A adsorção de metais também é controlada pelo tamanho das partículas, sendo que a maioria destes elementos está ligada à fração fina (< 63 μm) do sedimento. Isto é devido, principalmente, a elevada área superficial (CHARLESWORTH et al., 2003), portanto, geralmente existe correlação entre o tamanho de partículas e a concentração de metais no sedimento. Santos et al., (2002) observaram que os metais Zn, Ni, Pb e o metaloide Hg apresentaram teores mais elevados na fração fina do sedimento (< 63 μm), com exceção do Cr e Cu.

## 2.6. Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos

O estudo das características dos sedimentos que beneficiam o enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos é de grande interesse (LIU et al., 2019). Características como pH elevado, elevada proporção de sítios de sorção, incluindo substâncias húmicas, óxidos de ferro e alumínio, podem favorecer o acúmulo de metais (TACK, 2010; CHEN et al., 2015). Os metais pesados nos recursos hídricos podem estar presentes na forma dissolvida (íon livre na água ou como um complexo ligado a compostos orgânicos ou inorgânicos) e em suspensão (precipitado ou adsorvido na matéria orgânica e argila) (DUNG et al., 2013). A forma do metal mais tóxica para o ecossistema é a mais instável, portanto o fracionamento de um determinado material de interesse é importante porque determina sua biodisponibilidade e susceptibilidade de transferência para cadeia trófica (VAN HULLEBUSC et al., 2005).

As formas solúveis de metais pesados são as mais móveis e potencialmente disponíveis, geralmente em baixas concentrações. Esta fase é pouco tamponada, portanto, está sujeito à perturbação pela mudança do pH (ALLOWAY et al., 1995). As formas trocáveis estão retidas predominantemente por forças eletrostáticas aos colóides com carga negativa ou carga variável dependente do pH. Neste ponto, encontram-se metais retidos em argilas silicatadas, em óxidos e na matéria orgânica por meio da formação de complexos de esfera externa. Neste caso, os metais podem ser deslocados por cátions básicos (BECKETT, 1989)

Metais adsorvidos especificamente são aqueles metais de transição retidos fortemente principalmente por grupos de hidroxilas, por ligações predominantemente covalentes. Esta forma de retenção apresenta alta velocidade de adsorção e lenta dessorção já que envolve a formação de complexos de esfera interna (MELLO; ALLEONI, 2009). Os metais pesados são facilmente adsorvidos pelos óxidos de Fe, Al e Mn, podendo passar a formas covalentes com o tempo. Este tipo de adsorção é controlado pelo pH e pela cristalinidade do mineral.

Geralmente, os elementos nas frações trocáveis e solúveis em ácido são considerados prontamente disponíveis, enquanto as frações redutíveis e oxidáveis são relativamente estáveis em condições normais do ambiente (DUNG et al., 2013; FILGUEIRAS et al., 2002). Ortega-Calvo et al. (2015) também mencionam que a biodisponibilidade do contaminante é mais importante do que a concentração total para a avaliação de risco. Isso ocorre porque a bioacessibilidade está ligada à fração de rápida absorção do contaminante em contato com o organismo (RIDING et al., 2013; PORTET-KOLTALO, 2020).

Em estudos ambientais, avaliar a forma em que os elementos estão ligados às partículas fornece informação sobre a mobilidade, disponibilidade ou toxidez do metal. Nesse sentido, nas últimas décadas foram desenvolvidos diferentes métodos para fracionamento de solos e sedimentos e determinar os metais nessas frações (TESSIER et al., 1979; SHUMAM, 1985, SILVEIRA et al., 2006; SCHULTZ et al., 1998; MILLER et al., 1986; URE et al., 1993), sendo alguns deles adaptados a partir de técnicas anteriores. Contudo, a técnica de extração sequencial é o método mais utilizado para avaliar a biodisponibilidade de metais em solos e sedimentos (DAVIDSON et al., 1994; TACK et al., 1996). Os dois métodos mais utilizados são o proposto por Tessier et al. (1979) e o BCR – *Community Bureau of Reference* (URE et al., 1993).

Na maioria das técnicas, os metais são classificados em cinco frações: trocável, solúvel em ácido (ligado a carbonato), redutível (ligado a óxidos de Fe/Mn), oxidável (ligado

a matéria orgânica e sulfetos) e residual (minerais silicatados), os quais representam graus decrescentes de mobilidade do metal (ALVES et al., 2018; PORTET-KOLTALO, 2020; MAO et al., 2020).

## 2.7. Métodos de avaliação do grau de contaminação por EPTS em sedimentos

Existem diversos métodos que permitem avaliar o grau de contaminação por ETPs em sedimentos do leito dos rios, por exemplo: índices geoquímicos (fator de contaminação, fator de enriquecimento e índice de carga polidora), índice de risco ecológico e a comparação com as diretrizes de qualidade de sedimentos (DQS), com siglas em inglês Sediment Quality Guidelines – SQG. Apesar de serem abordagens frequentemente utilizadas, esses cálculos e comparações são baseadas em teores totais de EPTs e, portanto, não levam em consideração biodisponibilidade dos elementos químicos (DUNG et al., 2013).

### *2.7.1. Índices geoquímicos*

#### *Fator de Contaminação (FC)*

O FC monitora o enriquecimento de um metal ao longo de um período determinado, tomando como referência os teores naturais (background) do elemento em estudo (HAKANSON, 1980; ALI et al., 2016), ou seja, o FC é um indicador que fornece uma razão entre um elemento na área em estudo e o mesmo elemento em um local de referência (i.e., área preservada) (QINGJIE et al., 2008, DUODU et al., 2016). Este índice fornece uma maneira simples de avaliar o status de poluição de um único metal (DUNG et al., 2013). Uma limitação deste índice é que não leva em consideração as entradas litogênicas do elemento de interesse (BRADY et al., 2015; DUODU et al., 2016).

#### *Fator de Enriquecimento (FE)*

Este índice qualitativo também é caracterizado por ser de fácil aplicação (DUNG et al., 2013) na diferenciação da origem de um determinado EPT (antropogênica ou natural) (ISLAM et al., 2018). É utilizado um elemento de referência, também chamado elemento conservador para a normalização geoquímica com a finalidade de compensar as diferenças nas características geológicas entre as amostras e o material de referência. Assim, este elemento normalizador deve apresentar uniformidade na concentração natural e relação com o

elemento em estudo (VAROL et al., 2011; ISLAM et al., 2018). O Fe, Al, Mn e Li são comumente utilizados para a normalização geoquímica. Uma das desvantagens da utilização deste índice é a negligência das alterações das relações do metal/elemento de referência com base em processos naturais (BHUIYAN et al., 2011; VAROL, 2012; DUNG et al. 2013; VU et al., 2017).

***Índice de Carga Poluidora (PLI)***

Este índice permite avaliar o estado geral de poluição da amostra uma vez que considera todos os metais estudados de forma simultânea (ISLAM et al., 2015). É calculado a partir do fator de contaminação de cada metal, dessa forma, permite comparar o status da poluição em vários locais. Contudo, vale ressaltar que esse índice não considera o tamanho de partícula nem a variabilidade geoquímica natural e, portanto, pode negligenciar as mudanças das relações metal pesado/elemento de referência baseados em processos naturais (VAROL, 2011; DUNG et al., 2013; LIAO et al., 2017).

### *2.7.2. Índice do Risco Ecológico Potencial (PRE)*

O PERI proposto por Hakanson (1980) é amplamente utilizado para avaliar o risco ecológico potencial abrangente de metais pesados em sedimentos. O método permite uma modelagem e estimativa numérica do risco ecotoxicológico de EPTs à biota aquática com base nos valores “background” da área em estudo (RABELLO et al., 2018). Além de avaliar o status da poluição, esse método também combina efeitos ecológicos e ambientais com a toxicologia, ou seja, leva em consideração o comportamento biogeoquímico do metal e sua toxicologia. Assim, diversos pesquisadores indicam que este índice fornece um melhor estudo do risco potencial de contaminação por metais (KE et al., 2017; MAO et al., 2020).

### *2.7.3. Guia Diretrizes de qualidade de sedimento (DQS)*

Representa uma das abordagens mais conhecidas para avaliar a contaminação por EPTs no ambiente aquático (XIAO et al., 2013; ZHANG et al., 2017). Conhecido pelas siglas em inglês “Sediment Quality Guidelines (SQG)” representa outra ferramenta utilizada para a interpretação de dados químicos associados a testes de toxicidade em organismos aquáticos (McDONALD et al., 2003; GARCIA; PASSOS; ALVES, 2011; YI; YANG; ZHANG, 2011; WEBER et al., 2013). Apesar das diretrizes de qualidade de sedimentos (DQS) não serem

universalmente aplicáveis em todos os locais de interesse, eles podem ajudar a identificar diferentes contaminantes em sedimentos onde os efeitos adversos em organismos bentônicos são improváveis, incertos e prováveis (WENNING et al., 2005).

Embora os índices geoquímicos de poluição de sedimentos sejam bons pontos de partida para avaliar a qualidade do sedimento, eles oferecem apenas uma descrição qualitativa do status do sedimento (DUODU et al., 2016). Uma abordagem mais realista é fornecida pelas diretrizes de qualidade de sedimento (DQS), que fornecem medidas quantitativas do potencial de causar prejuízo aos organismos aquáticos (DUNG et al., 2013). Assim, as DQS representam valores químicos numéricos destinados a proteger estes recursos biológicos e/ou prever efeitos adversos nestes ambientes (WENNING et al. 2005), no intuito de manter a qualidade da água e desenvolver ações de remediação de uma determinada região (BURTON, 2002; DUODU et al., 2016). A poluição por metais potencialmente tóxicos pode ser avaliada simplesmente comparando as concentrações medidas e as fornecidas pelas DQS. Geralmente, esses valores são baseados em concentrações totais e testes toxicológicos (DUNG et al., 2013).

Diversas abordagens, critérios e definições de DQS são adotadas pelas agências ambientais em diferentes países, dependendo dos receptores que precisam ser protegidos, a exemplo, organismos que vivem em sedimentos, vida selvagem ou humanos (SIMPSON et. al., 2005). Assim, cada abordagem tem vantagens e limitações que podem influenciar no processo de aplicação da avaliação da qualidade do sedimento (NETO et al., 2006; RITTER et al., 2012; NETO et al., 2012)

Diversos países têm desenvolvido DQS com a finalidade de avaliar o grau em que os EPTs associados ao sedimento podem afetar negativamente os organismos aquáticos (KE et al., 2017; ISLAM et al., 2018; ZHANG et al., 2018). No Canadá, o Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), desenvolveu diretrizes de qualidade para solo e sedimento (CCME, 2002; DUNG et al., 2013; KE et al., 2017), são baseados em um banco de dados químicos e biológicos, o qual originou o Protocolo de Derivação dos Princípios Canadenses para a Qualidade do sedimento e para a Proteção da vida Aquática. O objetivo do protocolo foi estabelecer critérios para a avaliação da qualidade do sedimento e do significado toxicológico das substâncias associadas aos mesmos para os organismos aquáticos (SARAIVA et al., 2009). Assim, DQS canadenses são baseados em bancos de dados de efeitos e não efeitos, ou seja, derivados dos valores-guia TEL (threshold effect level - nível de efeito limiar), abaixo do qual não se espera que ocorram efeitos adversos e o PEL (probable

effect level - nível de efeito provável), acima do qual se espera que os efeitos adversos ocorram mais frequentemente (MCDONALD et al., 2000; CCME, 2002).

Na Austrália e na Nova Zelândia, as DQS fornecem dois valores de referência para cada poluente: Diretrizes provisórias de qualidade de sedimentos-baixo (ISQG-L) e Diretrizes provisórias de qualidade de sedimento-alto (ISQG-H) (LONG et al., 1995). Assim, concentrações abaixo de ISQG-L representam condições em que raramente são observados efeitos biológicos adversos; já as concentrações iguais ou superiores a ISQG-H representam condições em que ocorrem frequentemente efeitos biológicos adversos e em concentrações acima de ISQG-L e abaixo de ISQG-H ocorrem ocasionalmente efeitos adversos (ANZECC, 2000; DUODU et al., 2016).

Nos Estados Unidos, as DQS foram desenvolvidas em função dos receptores considerados, o grau de proteção a ser considerada, a área geográfica na qual os valores serão aplicados e das utilizações previas (objetivos de remediação, identificação de amostras tóxicas e não tóxicas, avaliação da bioacumulação) (MCDONALD et al., 2000; MCDONALD et al., 2003). Dentre elas, encontram-se a abordagem de faixa de baixo efeito (ERL) e faixa de efeito mediana (ERM) (LONG et al., 1995; INGERSOLL, 1996), abordagem de nível de efeito limiar (TEL) e nível de efeito provável (PEL) (MCDONALD et al., 1996; SMIT et al., 1996; USEPA, 1996) a abordagem de efeitos aparentes limiar (AET) (CUBBAGE et al., 1997) e mais recentemente a abordagem de modelagem de regressão logística (LRM) (FIELD et al., 2002)

Na Suíça foi estabelecido uma abordagem holística para a avaliação da qualidade de sedimentos (FLÜCK et al., 2010). Para isso, foi realizado a análise física e química do sedimento, dos serviços biológicos (uso de índices biológicos) e dos testes toxicológicos.

No Brasil, a resolução do CONAMA nº 344, de 2004 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado. Nele se estabelecem valores limites de alguns metais presentes nos sedimentos de água doce e salgada, tomando como base os limites estabelecidos pelo CCME (2002) para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos visando à proteção da vida aquática o qual foi construído a partir de McDonald et al. (2000) e McDonald et al. (2003).

Nesse sentido, para definir o grau de qualidade, o sedimento é avaliado e classificado em base de três linhas de evidências: Contaminação Química, Comunidade Bentônica e Toxicidade. Essas linhas de evidência são complementadas para obter um diagnóstico mais

detalhado (CETESB, 2012). No presente estudo será estudado apenas a contaminação química. As substâncias químicas são classificadas em função da sua concentração, e sua qualidade é baseada nos valores de TEL (concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos biológicos adversos) e PEL (concentração acima da qual frequentemente são esperados efeitos biológicos adversos) (tabela 1). Estes valores guias foram adotados pela resolução CONAMA 454/12 que estabelece diretrizes e procedimentos mínimos para a avaliação de material dragado.

**Tabela 1** - Classificação brasileira de contaminantes em sedimentos de água doce

| Metal | Ótima | Boa | Regular | Ruim | Péssima |
|---|---|---|---|---|---|
| As (mg/kg) | < 5,9 | ≥ 5,9 – 11,5 | > 11,5 - < 17,0 | 17,0 – 25,5 | > 25,5 |
| Cd (mg/kg) | < 0,6 | ≥ 0,6 – 2,1 | > 2,1 - < 3,5 | 3,5 – 5,3 | > 5,3 |
| Pb (mg/kg) | < 35,0 | ≥ 35,0 – 63,2 | > 63,2 - < 91,3 | 91,3 – 137,0 | > 137,0 |
| Cu (mg/kg) | < 35,7 | ≥ 35,7 – 116,4 | > 116,4 - < 197,0 | 197,0 – 295,5 | > 295,5 |
| Cr (mg/kg) | < 37,3 | ≥ 37,3 – 63,7 | > 63,7 - < 90,0 | 90,0 – 135,0 | > 135,0 |
| Hg (mg/kg) | < 0,170 | ≥0,170 – 0,328 | > 0,328 - < 0,486 | 0,486 – 0,729 | > 0,729 |
| Ni (mg/kg) | < 18 | ≥18 - 27 | > 27 - < 36 | 36 - 54 | > 54 |
| Zn (mg/kg) | < 123 | ≥123 - 219 | > 219 - < 315 | 315 - 473 | > 47 |

Fonte: CETESB, 2012

**Referências Bibliográficas**

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química do solo para metais pesados. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S. S.; ALVAREZ, V. H., eds. **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira da Ciência do solo, 2002.v.2. p.645-692.

ACCIOLY, A.; DE AGUIAR, M. A. R. I. A.; FURTINI NETO, A. E.; MUNIZ, J. A.; FAQUIN, V.; GUEDES, G. A. D. A. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1483-1491, 2000. https://doi.org/10.1590/S0100-204X2000000700024

AGENCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Relatório de monitoramento de bacias hidrográficas do Estado de Pernambuco** – 2019. Recife: CPRH. 2020. 200p

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Relatório de monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco**, Recife: CPRH, 2019, v. 1, p.200.

APAC - Agencia Pernambucana de Água e Clima. **Relatório de situação de recursos hídricos do Estado de Pernambuco** 2011/2012 – Recife: Apac, 2013. 116p.:il

AKINDELE, E. O.; OMISAKIN, O. D.; ONI, O. A.; ALIU, O. O.; OMONIYI, G. E.; AKINPELU, O. T. Heavy metal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 190, p. 110153, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110153

AKINDELE, E. O.; OLUTONA, G. O. Water Physicochemistry and zooplankton fauna of Aiba Reservoir headwater streams, IWO, Nigeria. **Journal of Ecosystems**, London, v. 2014, 2014. https://doi.org/10.1155/2014/105405

ALI, M. M.; RAHMAN, S.; ISLAM, M. S.; RAKIB, M. R. J.; HOSSEN, S.; RAHMAN, M. Z.; KORMOKER, T.; IDRIS, A.M.; PHOUNGTHONG, K. Distribution of heavy metals in water and sediment of an urban river in a developing country: a probabilistic risk assessment. **International journal of sediment research**, v. 37, n. 2, p. 173-187, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2021.09.002

ALI, M. M.; ALI, M. L.; PROSHAD, R.; ISLAM, S.; RAHMAN, Z.; KORMOKER, T. Assessment of trace elements in the demersal fishes of a coastal river in Bangladesh: a public health concern. Thalassas: An International Journal of Marine Sciences, v. 36, p. 641-655, 2020. https://doi.org/10.1007/s41208-020-00227-7

ALI, M. M.; ALI, M. L.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M. Z. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, Netherlands**, v. 5, p. 27-35, 2016. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. London, Blackie and Sons, 1990. 339p.

ALLOWAY, B. **Heavy Metals in Soils**. 3ra. ed. New York, London: Springer Dordrecht Heidelberg, 1995.

ALVES, C. M.; FERREIRA, C. MH; SOARES, H. MVM. Relation between different metal pollution criteria in sediments and its contribution on assessing toxicity. **Chemosphere**, Oxford, v. 208, p. 390-398, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.072

AMARAL, N. M. B. S.; COSTA, L. M.; VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 16, p. 271-276, 1992.

ANDRADE, A. F. M. D.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. D.; MAGALHÃES, M. O. L.; NASCIMENTO, V. S. D.; MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (Oryza Sativa L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1877-1885, 2008. https://doi.org/10.1590/S0103-84782008000700012

ANZECC, A. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, **Canberra**, p. 1-103, 2000.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMEZ, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil.

**Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 17-27, 2002. https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100003

BALTAS, H.; SIRIN, M.; GÖKBAYRAK, E.; OZCELIK, A. E. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. Chemosphere, v. 241, p. 125015, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125015

BARTLETT, R. J.; ROSS, D. S. Chemistry of redox processes in soils. **Chemical processes in soils**, v. 8, p. 461-487, 2005. https://doi.org/10.2136/sssabookser8.c9

BECKETT, P. H. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. **Advances in Soil Science**, v. 9, p. 143-176, 1989.

BENSON, N. U.; ADEDAPO, A. E.; FRED-AHMADU, O. H.; WILLIAMS, A. B.; UDOSEN, E. D.; AYEJUYO, O. O.; OLAJIRE, A. A. A new method for assessment of sediment-associated contamination risks using multivariate statistical approach. **MethodsX**, v. 5, p. 268-276, 2018. https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.03.005

BIASIOLI, M. Potentially toxic elements contamination in urban soils: A comparison of three European cities. **Journal Environmental Quality**, v. 36, p. 70–79, 2007. https://doi.org/10.2134/jeq2006.0254

BING, H., WU, Y.; ZHOU, J., SUN, H.; WANG, X.; ZHU, H. Spatial variation of heavy metal contamination in the riparian sediments after two-year flow regulation in the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, New York, v. 649, p. 1004-1016, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.401

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, M. B.; SCHECKEL, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to imobilize? **Journal of Hazardous Materials**, 266, p. 141-166, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018

BORINELLI, B. As Características dos problemas ambientais e suas implicações para a política ambiental. **Serviço Social em Revista**, v. 13, n. 2, p. 63-84, 2011. https://doi.org/10.5433/1679-4842.2011v13n2p63

BRADY, J. P.; AYOKO, G. A.; MARTENS, W. N.; GOONETILLEKE, A. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, p. 1-14, 2015. https://doi.org/10.1007/s10661-015-4563-x

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Bookman Editora, 3ed, 2013. 686 p.

BREKHOVSKIKH, V.F.; VOLKOVA, Z.V.; KATUNIN, D.N.; KAZMIRUK, V.D.; KAZMIRUK, T.N.; OSTROVSKAYA, E.V. Heavy Metals in Bottom Sediment in the Upper

and Lower Volga. **Water Resources**, v. 29, n. 5, p. 539–547.2002. https://doi.org/10.1023/A:1020377915283

BURTON, JR., G.A. Sediment quality criteria in use around the world**. Limnology**, v.3, n. 2, p. 65-75, 2002. https://doi.org/10.1007/s102010200008

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V.M. Adsorção de $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$ em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, v. 29, p. 21-26, 1999. https://doi.org/10.1590/S0103-84781999000100005

CARDOSO-SILVA, S.; DE LIMA FERREIRA, P. A.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FIGUEIRA, R. C. L.; POMPÊO, M. Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v. 75, p. 1-16, 2016. https://doi.org/10.1007/s12665-015-4828-2

CARVALHO, N. O.; SALGADO, J. C. M.; ROSS, J.; RUIZ, N. C. P.; SILVA, L. F. A.; MESQUITA, J. B.; GOULART NETTO, A. A.; SILVA, L. P. Revisão dos estudos sedimentológicos do Rio Madeira e Mamoré, RO. In: XVI **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, novembro, 2005, João Pessoa, PB.

CCME (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. summary tables. Canadian Environmental Quality Guidelines, (EPC- 98E). 2002. 35p

CHARLESWORTH, S.; EVERETT, M.; MCCARTHY, R.; ORDONEZ, A.; DE MIGUEL, E. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. **Environment international**, v. 29, n. 5, p. 563-573, 2003. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00015-1

CETESB. Índices da qualidade das águas. 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/12/2018/03/Apendice-D-Indices-de-Qualidade-das-Aguas-1.pdf >. Acesso em 20 junho 2022

CHEN, J.; LIU, M., BI, N.; YANG, Y.; WU, X.; FAN, D.; WANG, H. Variability of heavy metal transport during the water–sediment regulation period of the Yellow River in 2018. **Science of The Total Environment**, v. 798, p. 149061, 2021. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149061

CHEN, M.; XU, P.; ZENG, G.; YANG, C.; HUANG, D.; ZHANG, J. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. **Biotechnology advances**, New York, v. 33, n. 6, p. 745-755, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução Nº 454, de 01 de novembro. Disponível

em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>.pdf . Acesso em 16 maio 2020, 66 pp.

COXON, T. M.; ODHIAMBO, B. K.; GIANCARLO, L. C. The impact of urban expansion and agricultural legacies on trace metal accumulation in fluvial and lacustrine sediments of the lower Chesapeake Bay basin, USA. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 568, p. 402-414, 2016. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.022
CUBBAGE, J.; BATTS, D.; BREIDENBACH, S. **Creation and analysis of freshwater sediment quality values in Washington State**. Environmental Investigations and Laboratory Services Proram, Washington State Department of Ecology, 1997.

DAVIDSON, C. M.; THOMAS, R. P.; McVEY, S.; PERALA, R.; LITLEJHON, D.; URE, A. M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, n. 3, p. 277-286, 1994. https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80023-5

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. **Environmental pollution**, London, v. 219, p. 1077-1091, 2016. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, Netherlands, v. 12, n. 4, p. 335-353, 2013. https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ANJOS. L. H. C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, p. 151-159, 2002. https://doi.org/10.1590/S0006-87052002000200008

FAVARIN, J. L.; MARINI, J. P. Importância dos micronutrientes para a produção de grãos. Sociedade Nacional da Agricultura, 2000.

FERREIRA, A. D. S.; DA SILVA, H. C.; RODRIGUES, H. O.; SILVA, M.; ALBUQUERQUE, E. C. D. Occurrence and spatial-temporal distribution of herbicide residues in the Ipojuca River sub-basin, Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, p. 1124-1128. 2016. https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n12p1124-1128

FIELD, L. J.; MACDONALD, D. D.; NORTON, S. B.; INGERSOLL, C. G.; SEVERN, C. G.; SMORONG, D.; LINDSKOOG, R. Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models. **Environmental Toxicology and Chemistry**: An International Journal, v. 21, n. 9, p. 1993-2005, 2002. https://doi.org/10.1002/etc.5620210929

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, London, v. 4, n. 6, p. 823-857, 2002. https://doi.org/10.1039/B207574C

FLÜCK, R.; CAMPICHE, S.; CHÈVRE, N.; ALENCASTRO, F. DE; FERRARI, B.; SANTIAGO, S. Use of sediment quality criteria for the assessment of sediment toxicity:

Applicability to Switzerland. First report in the Project “Assessment of Swiss sediment toxicity”, **Centre Ecotox Eawag/EPFL**, v. 3, p. 114-117, 2010.

GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. D. A.; ALVES, J. D. P. H. Assessment of trace metals pollution in estuarine sediments using SEM-AVS and ERM–ERL predictions. **Environmental monitoring and assessment**, v. 181, p. 385-397, 2011. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1836-2

GAUR, V. K.; GUPTA, S. K.; PANDEY, S. D.; GOPAL, K.; MISRA, V. Distribution of heavy metals in sediment and water of river Gomti. **Environmental monitoring and assessment**, v. 102, p. 419-433, 2005. https://doi.org/10.1007/s10661-005-6395-6

GHARAIBEH, M. A.; MARSCHNER, B.; HEINZE, S.; MOOS, N. Spatial distribution of metals in soils under agriculture in the Jordan Valley. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 20, p. e00245, 2020. https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2019.e00245

GONÇALVES, V. C.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P.; CARVALHO, S. A.; SANTOS NETO, O. A. D. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2871-2875, 2008. https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000700034

GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S.; AURELIANO, J. Sugar cane industry as a source of water pollution–Case study on the situation in Ipojuca River, Pernambuco, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 180, n. 1, p. 261-269, 2007. https://doi.org/10.1007/s11270-006-9268-x

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water research**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9109-projecao-da-populacao.html?=&t=resultados >. Acesso em: 20 de dezembro de 2022.

INGERSOLL, C. G.; HAVERLAND, P. S.; BRUNSON, E. L.; CANFIELD, T. J.; DWYER, F. J.; HENKE, C. E.; NILE E. K.; DAVIE R. M.; FOX, R. G. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod Hyalella azteca and the midge Chironomus riparius. **Journal of Great Lakes Research**, v. 22, n. 3, p. 602-623, 1996.

ISLAM, M. S.; HOSSAIN, M. B.; MATIN, A.; SARKER, M. S. I. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. **Chemosphere,** Oxford, v. 202, p. 25-32, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological indicators**, London, v. 48, p. 282-291, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary toxicology**, Bratislava, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca raton: CRR Press, 1987. 315p.

KE, X.; GUI, S.; HUANG, H.; ZHANG, H.; WANG, C.; GUO, W. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. **Chemosphere**, Oxford, v. 175, p. 473-481, 2017. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029

KESHAVARZI, A.; KUMAR, V. Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metal contamination in agricultural soils of Northeastern Iran. **International journal of environmental health research**, Abingdon, v. 29, n. 5, p. 544-560, 2019. https://doi.org/10.1080/09603123.2018.1555638

KHAN, R.; ISRAILI, S.H.; AHMAD, H.; MOHAN, A. Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water Bodies and its Suitability for Irrigation around the Neyevli Lignite Mines and Associated Industrial Complex, Tamil Nadu, India**. Mine Water and the Environment**, v. 24, p.155–161. 2005. https://doi.org/10.1007/s10230-005-0087-x

KIM, B. S. M.; SALAROLI, A. B.; DE LIMA FERREIRA, P. A.; SARTORETTO, J. R.; DE MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, n. 1-2, p. 333-338, 2016. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041

KUMAR, S.; ISLAM, A. R. M. T.; HASANUZZAMAN, M.; SALAM, R.; KHAN, R.; ISLAM, M. S. Preliminary assessment of heavy metals in surface water and sediment in Nakuvadra-Rakiraki River, Fiji using indexical and chemometric approaches. **Journal of environmental management**, v. 298, p. 113517, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113517

LIAO, J.; CHEN, J., RU, X.; CHEN, J.; WU, H., WEI, C. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 176, p. 9-19, 2017. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.013

LIU, W. S.; GUO, M. N.; LIU, C.; YUAN, M.; CHEN, X. T.; HUOT, H.; CHAO, C.; TANG, Y.; MOREL, J. L; QIU, R. L. Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion-adsorption rare earth mining area. **Chemosphere**, Oxford, v. 216, p. 75-83, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.109

LONG, E. R., MACDONALD, D. D., SMITH, S. L., & CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental management, New York, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

MA, X.; ZUO, H.; TIAN, M., ZHANG, L., MENG, J., ZHOU, X.; MIN, M.; CHANG, X.; LIU, Y. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v. 144, p. 264-272, 2016. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.026

MACHADO, K. S.; AL FERREIRA, P. A.; RIZZI, J.; FIGUEIRA, R.; FROEHNER, S. Spatial and temporal variation of heavy metals contamination in recent sediments from Barigui river basin, South Brazil. **Environment Pollution and Climate Change**, v. 1, n. 01, p. 1-9, 2017. https://DOI:10.4172/2573-458X.1000108

MAO, L.; LIU, L.; YAN, N.; LI, F.; TAO, H.; YE, H.; WEN, H. Factors controlling the accumulation and ecological risk of trace metal (loid)s in river sediments in agricultural field. **Chemosphere**, Oxford, v. 243, p. 125359, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125359

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/Fapesp/Potafós, 2001. 599 p.

MATTIAZZO, M. E. Química Ambiental e Agronomia. In: Adubação, produtividade e ecologia; **Simpósios**. Dechen, A. R. (Coord.), Campinas: Fundação Cargil, p.157-178, 1992.

MCDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; SMORONG, D. E.; LINDSKOOG, R. A.; SLOANE, G.; BIERNACKI, T. Technical Report. Prepared for: Florida Department of Environmental Protection, USA, 2003. 150 p.

MCDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of environmental contamination and toxicology**, New York, v. 39, n. 1, p. 20-31, 2000. https://doi.org/10.1007/s002440010075

MCDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253-278, 1996. https://doi.org/10.1007/BF00118995

MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogía do solo**. 2009. 685 p.

MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, n. 3, p. 598-601, 1986.

MIRANDA, L. S.; DEILAMI, K.; AYOKO, G. A.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Influence of land use class and configuration on water-sediment partitioning of heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 804, p. 150116, 2022. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150116

MOOLENAAR, S. W.; BELTRANI, P. Heavy metals in environment. Heavy metal balances of italian soil as affect by sewage sludge and Bourdeaux misture applications. **Journal of Environmental Quality**, v.27, p. 828-835, 1998. https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700040017x

MORAES, Milton Ferreira de. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 108p. 2009.

NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D.; TILLER, K. G. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, New York, v. 26, n. 3, p. 602-617, 1997. https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030004x

NASCIMENTO, R. C.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DA SILVA, R. J. A. B.; COLLINS, A. L. NASCIMENTO, Rennan Cabral et al. Thorium content in soil, water and sediment samples and fluvial sediment-associated transport in a catchment system with a semiarid-coastal interface, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 33532-33540, 2019. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06499-8

NI, R.; MA, Y. Current inventory and changes of the input/output balance of trace elements in farmland across China. **Plos one**, San Francisco, v. 13, n. 6, 2018. https://doi:10.1371/journal.pone.0199460

NETO, M. T. C.; DE FARIAS, M. S. S.; CAVALCANTI, J. M. M. Qualidade de sedimentos–um estudo de caso na região de confluência dos rios piranhas e seridó no Rio grande do Norte. **Holos**, v. 5, p. 151-166, 2012. https://doi.org/10.15628/holos.2012.1074

NETO, J. A. B.; GINGELE, F. X.; LEIPE, T.; BREHME, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental geology**, v. 49, p. 1051-1063, 2006. https://doi.org/10.1007/s00254-005-0149-1

OMWENE, P. I.; ÖNCEL, M. S.; ÇELEN, M.; KOBYA, M. Heavy metal pollution and spatial distribution in surface sediments of Mustafakemalpaşa stream located in the world's largest borate basin (Turkey). C**hemosphere, Oxford**, v. 208, p. 782-792, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.031

ONU. Organização das Nações Unidas. Departament of Economic and Social Affairs: Population division. 2017. Disponível em: <https://www.un.org/en/desa/world-population-projected-reach-98-billion-2050-and-112-billion-2100 >. Acesso em 20 de dezembro de 2022.

ORTEGA-CALVO, J. J.; HARMSEN, J.; PARSONS, J. R.; SEMPLE, K. T.; AITKEN, M. D.; AJAO, C.; EADSFORTH, C.; GALAY-BURGOS, R. N.; OLIVER, R.; PEINENBURG, W. J. G. M.; ROMBKE, L.; STRECK, G.; VERSONNEN, B. From Bioavailability Science to Regulation of Organic Chemicals. Environ. **Sci. Technol**. v. 49, p. 10255 – 10246, 2015. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02412

OUYANG, W.; WANG, Y.; LIN, C.; HE, M.; HAO, F.; LIU, H.; ZHU, W. Heavy metal loss from agricultural watershed to aquatic system: A scientometrics review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 637, p. 208-220, 2018. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.434

POPP, J. H. **Geología general**. 5 ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A. 1998.

PORTET-KOLTALO, F.; GARDES, T.; DEBRET, M.; COPARD, Y.; MARCOTTE, S.; MORIN, C.; LAPERDRIX, Q. Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: influencing factors and determination in a river sediment core. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 384, p. 121499, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499

QINGJIE, G.; JUN, D.; YUNCHUAN, X.; QINGFEI, W.; LIQIANG, Y. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. **Journal of China university of geosciences**, Beijing, v. 19, n. 3, p. 230-241, 2008. https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4

RABELLO, M. V. T.; CESAR, R. G.; CASTILHOS, Z.; RODRIGUES, A. P.; DE CAMPOS, T. M. P.; WASSERMAN, J. C.; POLIVANOV, H. Risco Ecológico Potencial por Metais Pesados em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ). **Anuário do Instituto de Geociência**s, v. 41, n. 3, p. 363-374, 2018. http://dx.doi.org/10.11137/2018_3_363_374

RACHWAŁ, M.; MAGIERA, T.; WAWER, M. Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by technogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 138, p. 863–873, 2015. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.077

RIDING, M. J.; DOICK, K. J.; MARTIN, F. L.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: fundamentals to application. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 261, p. 687-700, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.033

RITTER, K. J.; BAY, S. M.; SMITH, R. W.; VIDAL-DORSCH, D. E.; FIELD, L. J. Development and evaluation of sediment quality guidelines based on benthic macrofauna responses. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 8, n. 4, p. 610-624, 2012. https://doi.org/10.1002/ieam.191

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Artmed Editora, 1ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2004.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 535-543, 2002. https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000200028

SARAIVA, V. K.; NASCIMENTO, M. R. L. D.; 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. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 1995-2002, 2009. https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800003

SCHULTZ, M. K.; BURNETT, W. C.; INN, K. GW. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. **Journal of**

**environmental radioactivity**, v. 40, n. 2, p. 155-174, 1998. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(97)00075-1

SCHWANTES, D.; JUNIOR, A. C. G.; MANFRIN, J.; CAMPAGNOLO, M. A.; ZIMMERMANN, J.; JUNIOR, E. C.; BERTOLDO, D. C. Distribution of heavy metals in sediments and their bioaccumulation on benthic macroinvertebrates in a tropical Brazilian watershed. **Ecological Engineering**, v. 163, p. 106194, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2021.106194

SHI, T.; MA, J.; WU, F.; JU, T.; GONG, Y.; ZHANG, Y.; SHI, H. Mass balance-based inventory of heavy metals inputs to and outputs from agricultural soils in Zhejiang Province, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 649, p. 1269-1280, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.414

SHRIVASTAVA, P.; SAXENA, A. SWARUP, A. Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India. **Lakes & Reservoirs: Research and Management**, v.8, p. 1–4. 2003. https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.2003.00211.x

SHUMAN, L. M. **Fractionation method for soil microelements**. Soil science, v. 140, n. 1, p. 11-22, 1985.

SILVA, Y.J.A.B; CANTALICE, J.R.B.; SINGH, V.P.; NASCIMENTO, C.W.A.; WILCOX, B.P.; SILVA, Y.J.B. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 41, p. e42620, 2019. https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA SILVA, Y. J. A. B.; AMORIM, F. F.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; COLLINS, A. L. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. Environmental Science and Pollution Research, 2018, vol. 25, p. 34426-34437. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3357-4

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, C. M. C. A. C.; SILVA, M.O.; GUERRA, S. M. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, v. 153, p. 106-113, 2017. https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.02.004

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; CANTALICE, J. R. B.; DA SILVA, Y. J. A. B.; CRUZ, C. M. C. A. Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, p. 1-10, 2015a. https://doi.org/10.1007/s10661-015-4782-1

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; PISCOYA, V. C.; GUERRA, S. M. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river from a coastal zone of Brazil. **Environmental science and pollution research**, v. 22, p. 14755-14766, 2015b. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4670-9

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1929-1938, 2006. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.018

SIMPSON, S. L.; BATLEY, G. E.; CHARITON, A. A.; STAUBER, J. L.; KING, C. K.; CHAPMAN, J. C.; MAHER, W. A. **Handbook for sediment quality assessment**. Bangor, NSW: Centre for Environmental Contaminants Research, 2005, pp. 126-126

SIN, S. N.; CHUA, H., LO, W.; NG, L. M. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. **Environment international**, v. 26, n. 5-6, p. 297-301, 2001. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00003-4

SOBRAL, M.; MONTENEGRO, S.; GUNKEL, G.; BARROS, A. M. L.; AURELIANO, J. Evolution of the Monitoring Water Quality System in Ipojuca River Basin, Brazil. **Watershed and River Basin Management**, 94-100, 2016. https://doi.org/10.22618/TP.EI.20162.120012

SOS MATA ATLÂNTICA (2019). Observando os Rios 2019. O retrato da qualidade da água nas bacias da Mata Atlântica. Disponível em: <https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Observando-Os-Rios-2019.pdf>. Acesso em: 22 abril de. 2020**.**

STEVENSON, F. J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method**. Soil Science**, v. 123, n. 1, p. 10-17, 1977.

SUN, C.; ZHANG, Z.; CAO, H.; XU, M.; XU, L. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries. **Chemosphere**, v. 219, p. 538-545, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.040

TACK, F.M. G. **Trace elements: general soil chemistry, principles and processes**. Trace elements in soils, p. 9-37, 2010.

TACK, F. M. G.; VOSSIUS, H. A. H.; VERLOO, M. G. A comparison between sediment fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 61-66, 1996. https://doi.org/10.1080/03067319608039810

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

TORO, P. P. V.; BEDOYA, L. F. V.; CORREA, I. D.; FRANCO, G. R. B.; ALCÁNTARA-CARRIÓ, J.; BAENA, J. A. P. Impact of terrestrial mining and intensive agriculture in pollution of estuarine surface sediments: Spatial distribution of trace metals in the Gulf of Urabá, Colombia. **Marine pollution bulletin**, Oxford, v. 111, n. 1-2, p. 311-320, 2016. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.093

UEMURA, T. Experimental reproduction of "Itai-itai" disease: A chronic cadmium poisoning of humanus in rats and monkeys. **Journal Veterinária Research**, v. 48, p. 15-28, 2000. https://doi.org/10.14943/jjvr.48.1.15

USEPA U.S. Environmental Protection Agency. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod Hyalella azteca and the midge Chironomus riparius. Chicago IL. EPA-905/R-96/008. 1996.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 51, n. 1-4, p. 135-151, 1993. https://doi.org/10.1080/03067319308027619

VAN HULLEBUSCH, E. D.; UTOMO, S.; ZANDVOORT, M. H.; LENS, P. N. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. **Talanta**, London, v. 65, n. 2, p. 549-558, 2005. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.07.024

VAROL, M.; ŞEN, B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. **Catena**, Amsterdam, v. 92, p. 1-10, 2012. https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.11.011

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 195, p. 355-364, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051

VIEIRA, L. P. Acumulação de nutrientes e metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas cultivadas com olerícolas no Agreste de Pernambuco. 2011. 114 f. (Dissertação em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2011.

VILLARREAL, J. E.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Sistemas de preparo do solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 1, p. 113-119, 2006.

VU, C. T., LIN, C., SHERN, C. C., YEH, G., & TRAN, H. T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. Ecological indicators, London, v. 82, p. 32-42, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.008

WAALKES, M. P.; FOX, D. A.; STATES, J. C.; PATIERNO, S. R.; MCCABE Jr, M. J. Metals and disorders of cell accumulation: modulation of apoptosis and cell proliferation. Toxicological Sciences, v. 56, n. 2, p. 255-261, 2000. https://doi.org/10.1093/toxsci/56.2.255

WANG, R., XU, D., & GE, Q. Modern modes of sediment distribution and the anthropogenic heavy metal pollution record in northeastern Beibu Gulf, south China sea. Marine pollution bulletin, Oxford, v. 150, p. 110694, 2020. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110694

WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. D. L.; VENDRUSCOLO, D. S.; FLORES, E. M.; DRESSLER, V. L.; BALDISSEROTTO, B. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 61-66, 2013. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.004

WEI, X., HAN, L.; GAO, B.; ZHOU, H.; LU, J.; WAN, X. WEI, X. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: The impact of water impoundment. **Ecological Indicators**, v. 61, p. 667-675, 2016. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.10.018

WENNING, R. J.; BATLEY, C. G.; MOORE, D. W. Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments. Editora SETAC PRESS, 2005, 783 p.

XIA, F.; ZHANG, C.; QU, L.; SONG, Q.; JI, X.; MEI, K.; DAHLGREN. R. A.; ZHANG, M. A comprehensive analysis and source apportionment of metals in riverine sediments of a rural-urban watershed. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 381, p. 121230, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121230

XIAO, R.; BAI, J.; HUANG, L.; ZHANG, H.; CUI, B.; LIU, X. Distribution and pollution, toxicity and risk assessment of heavy metals in sediments from urban and rural rivers of the Pearl River delta in southern China. **Ecotoxicology**, v. 22, p. 1564-1575, 2013. https://doi.org/10.1007/s10646-013-1142-1

XU, F.; LIU, Z.; CAO, Y.; QIU, L.; FENG, J.; XU, F.; TIAN, X. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. **Catena**, v. 150, p. 9-16, 2017. https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.004

YE, S.; ZENG, G.; WU, H.; ZHANG, C.; LIANG, J.; DAI, J.; LIU, Z.; XU, P.; CHENG, M. Co-occurrence and interactions of pollutants, and their impacts on soil remediation—a review. **Critical reviews in environmental science and technology,** Washington, v. 47, n. 16, p. 1528-1553, 2017. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1386951

YI, Y.; YANG, Z.; Z., Shanghong. 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**, v. 159, n. 10, p. 2575-2585, 201. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.011

ZHANG, Z.; LU, Y.; LI, H.; TU, Y.; LIU, B.; YANG, Z. Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 645, p. 235-243, 2018. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.026

ZHANG, G.; BAI, J.; XIAO, R.; ZHAO, Q.; JIA, J.; CUI, B.; LIU, X. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. **Chemosphere**, v. 184, p. 278-288, 2017. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.155

ZHANG, L.; ZHAO, B.; XU, G.; GUAN, Y. Characterizing fluvial heavy metal pollutions under different rainfall conditions: Implication for aquatic environment protection. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 635, p. 1495-1506, 2011. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.211

ZHU, H.; BING, H.; WU, Y.; ZHOU, J.; SUN, H.; WANG, J.; WANG, X. The spatial and vertical distribution of heavy metal contamination in sediments of the Three Gorges Reservoir

determined by anti-seasonal flow regulation. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 79-88, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.016

## 3. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA SOB DIFERENTES ÁREAS DE FONTES DE SEDIMENTO

### Resumo

O rio Ipojuca é considerado um dos mais poluídos do Brasil, decorrente da degradação da bacia gerada pelas diversas atividades econômicas em torno dela, com destaque das extensas áreas de cultivo intensivo de cana-de-açúcar, atividades industriais de diversos tipos, assim como o crescimento das cidades em torno da bacia. Nesse sentido, os objetivos do trabalho foram: (1) comparar a concentração de metais Pb, Zn, Ni, Cr, Fe e Mn em solos de três diferentes usos: Caatinga, cultivo de cana-de-açúcar e banco de canal a montante e jusante da bacia do rio Ipojuca, assim como em sedimento de leito; (2) determinar os teores totais desses metais em três frações: < 2mm, < 63µm e < 32µm de sedimento de leito (3) determinar a mobilidade de metais em concentrações elevadas mediante extração sequencial. Foram coletadas 151 amostras de solo nas áreas de Caatinga, cultivo com cana-de-açúcar e banco de canal a montante e a jusante. Também foram coletadas 26 amostras de sedimento ao longo do curso d'água principal. A avaliação da concentração de EPTs foi realizada mediante extração sequencial em diâmetro de partícula de 32 µm para o solo e de 2mm, 63 µm e 32 µm para o sedimento. A determinação dos ETPs foi realizada por ICP-OES. As concentrações médias no sedimento de Mn (447 mg $kg^{-1}$), Pb (49,39 mg $kg^{-1}$) e Zn (64,85 mg $kg^{-1}$) foram superiores na área de Caatinga. Enquanto a média das concentrações de Cr (43,92 mg $kg^{-1}$), Fe (43969 mg $kg^{-1}$) e Ni (17,60 mg $kg^{-1}$) foram superiores em áreas de banco de canal a jusante. A média das concentrações de Ni, Pb e Zn foram superiores no leito a montante, enquanto Cr, Fe e Mn foram superiores no leito a jusante. As menores concentrações de EPTs foram encontrados na fração 2mm, no entanto, as concentrações entre as frações 63 µm e 32 µm foram similares. O Cr e Fe apresentaram maior concentração na fração residual, portanto, representam menor risco ambiental. O Mn e Ni têm maior concentração na fração trocável, portanto, representam elevado risco ambiental. As elevadas concentrações destes metais possivelmente estão relacionadas com a presença da fábrica de baterias, assim como as diversas fábricas de tijolos e cerâmica em torno do rio.

Palavras-chave: Extração sequencial. Metais pesados. Risco Ambiental.

# 3. ASSESSMENT OF CONTAMINATION BY POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN THE IPOJUCA RIVER WATER BASIN UNDER DIFFERENT AREAS OF SEDIMENT SOURCES


## Abstract

The Ipojuca River is considered one of the most polluted rivers in Brazil, due to the degradation of the basin generated by the various economic activities around it, especially the extensive areas of intensive sugar cane cultivation, industrial activities of various kinds, as well as the growth of the cities around the catchment. The objectives of this study were: (1) to compare the concentration of the metals Pb, Zn, Ni, Cr, Fe, and Mn in soils from three different environments: Caatinga, sugar cane cultivation, and the channel bank upstream and downstream of the Ipojuca River basin, as well as in bed sediment; (2) to determine the total content of these metals in three fractions: < 2mm, < 63µm and < 32µm of the riverbed sediment (3) to determine the mobility of metals in high concentrations through sequential extraction. A total of 151 soil samples were collected from the Caatinga, sugarcane, and upstream and downstream channel banks. Twenty-six sediment samples were also collected along the main watercourse. The concentration of PTEs was assessed by sequential extraction in a particle diameter of 32 µm for the soil and 2 mm, 63 µm, and 32 µm for the sediment. PTEs were determined using ICP-OES. The average concentrations of Mn (447 mg $kg^{-1}$), Pb (49.39 mg $kg^{-1}$), and Zn (64.85 mg $kg^{-1}$) were higher in the Caatinga area. While the average concentrations of Cr (43.92 mg $kg^{-1}$), Fe (43969 mg $kg^{-1}$), and Ni (17.60 mg $kg^{-1}$) were higher in downstream channel bank areas. The average concentrations of Ni, Pb, and Zn were higher in the upstream riverbed, while Cr, Fe, and Mn were higher in the downstream. The lowest concentrations of PTEs were found in the 2mm fraction, however, the concentrations between the 63 µm and 32 µm fractions were similar. Cr and Fe have a higher concentration in the residual fraction and therefore pose lower environmental risk. Mn and Ni have a higher concentration in the exchangeable fraction and therefore represent a high environmental risk.


Keywords: Sequential extraction. Heavy metals. Environmental risk.

## 3.1. Introdução

Diversos EPTs, como metais pesados, são vertidos em um sistema fluvial por fontes naturais, e antropogênicos. Durante seu transporte são distribuídos na fase aquosa e nos sedimentos de leito, e apenas uma pequena porcentagem permanece dissolvido na água por processos como adsorção, hidrólise e co-precipitação e a maior parte se deposita no sedimento (VAROL, 2011; SHRIVASTAVA et al., 2003). Os sedimentos de leito são capazes de permanecer depositados por longos períodos, fornecendo assim um registro histórico dos aportes advindo das diversas fontes (ISLAM et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Um dos fatores mais importantes que controlam a adsorção e retenção dos metais pesados em sedimentos é o tamanho de partícula. A maioria dos metais está ligado à fração mais fina (< 63 μm) do sedimento devido a elevada área superficial e, portanto, maior quantidade de cargas negativas na superfície (HAQUE; SUBRAMANIAN, 1982). Portanto, é comum encontrar correlações entre o tamanho de partícula e concentrações de EPTs (CHARLESWORTH et al., 2003). O aumento do teor de metais com a diminuição do diâmetro de partículas pode indicar que o comportamento dos metais é governado por processos de adsorção (MELLO; ALLENI, 2009). Nesse sentido, os minerais silicatados da fração argila, a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Mn adsorvem mais os metais (HAQUE; SUBRAMANIAN, 1982; QIAN et al., 1996).

O elevado grau de degradação da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, que inclui as margens dos rios, nascentes e reservatórios, é causado pelas diversas atividades econômicas, com destaque para as grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar, e o Complexo Industrial Portuário Suape, que movimenta grandes quantidades de mercadoria, incluindo produtos químicos, derivados de petróleo e óleos vegetais (SILVA et al., 2015a). A construção do complexo portuário e diques no exutório da bacia aumentaram a possibilidade de sedimentação de partículas de diferentes tamanhos (MUNIZ et al., 2005; SILVA et al., 2015b), e com eles, diversos contaminantes ligados ao sedimento. A poluição advinda dos resíduos urbano e industrial, que contaminam as águas superficiais e subterrâneas (APAC, 2013), também merece atenção.

Devido aos importantes impactos ambientais na bacia hidrográfica, o rio Ipojuca é considerado o terceiro mais poluído do país. Esses resultados foram obtidos a partir da determinação do Índice da Qualidade da Água (IQAs) (ABES, 2013). O monitoramento da qualidade da água no Estado de Pernambuco realizado pelo CPRH em 2013, determinou que o IQAs a jusante do rio Ipojuca foi classificada como ruim. Na atualidade, existem estudos da presença de EPTs associados a sedimentos na bacia, onde foram encontrados elevados fluxos desses metais (NASCIMENTO et al., 2019; SILVA et al., 2015a, SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018; SILVA et al., 2019). Vale ressaltar os elevados fluxos de Pb, Zn (SILVA et al., 2015a) e Th (NASCIMENTO et al., 2019) nos sedimentos em suspensão.

As principais fontes de sedimento que fornecem esses contaminantes foram identificadas por Nascimento et al. (2023). Os autores mostraram que as áreas de Latossolos sob cultivo da cana-de-açúcar são as maiores fontes de sedimentos para o curso d'água. No entanto, a forma em que esses EPTs estão ligados às partículas sólidas não foi estudada, dados de grande importância uma vez que fornecem informação sobre a mobilidade, disponibilidade ou toxidez do elemento. Nesse contexto, o estudo teve os seguintes objetivos: (1) Comparar a concentração de Pb, Zn, Ni, Cr, Fe e Mn em solos sob três diferentes usos: Caatinga, cultivo de cana-de-açúcar e banco de canal da bacia do rio Ipojuca, assim como em sedimento de leito; (2) Determinar os teores destes metais em três frações: < 2mm, < 63µm e < 32µm de sedimento com o intuito de avaliar a importância destas frações granulométricas e encontrar a mais indicada para o monitoramento ambiental dos sedimentos de leito na bacia; (3) Determinar a mobilidade de metais em concentrações elevadas mediante a extração sequencial para determinar o risco real que representam os metais presentes. Os resultados podem fornecer informação de quais são as áreas responsáveis pelas maiores concentrações de EPTs assim como o diâmetro de partícula que tem mais associação com esses elementos dentro da bacia e como esses elementos estão retidos nos sedimentos de leito.

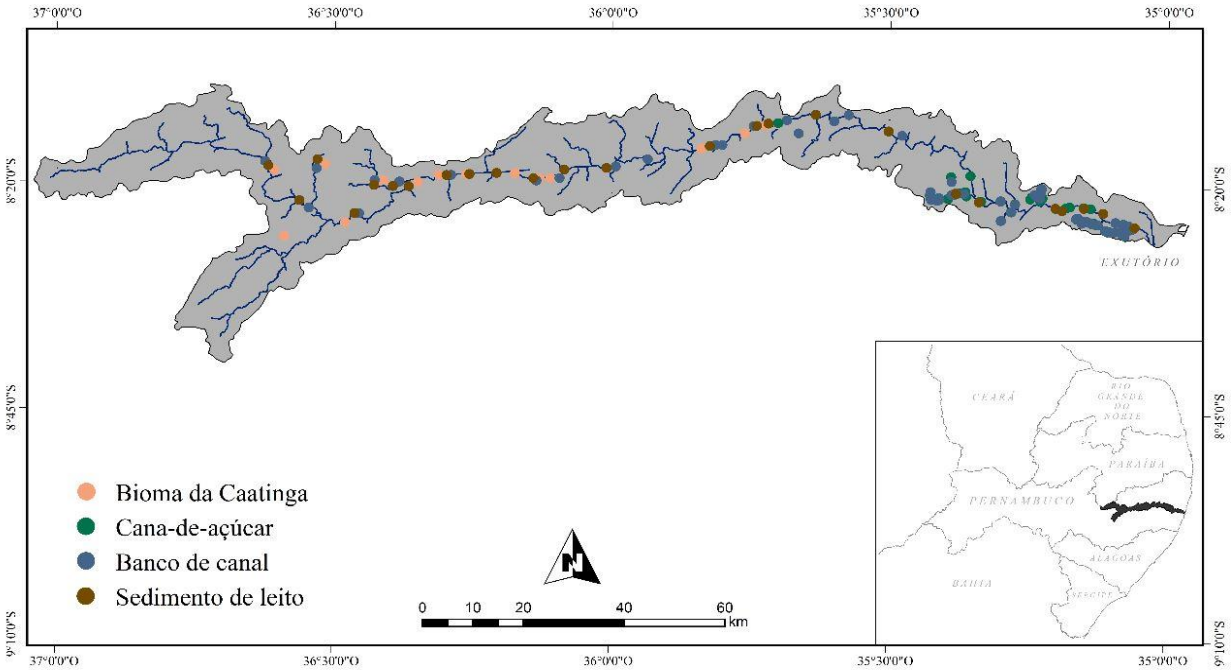
## 3.2. Material e métodos

### *3.2.1. Área de estudo*

O estudo foi realizado na Bacia do Rio Ipojuca (Figura 1), localizada em território Pernambucano, entre os paralelos 8º 09' 50" e 8º 40' 20" de latitude sul, e os meridianos 34º 57' 52" e 37º 02' 48" de longitude a oeste de Greenwich. A precipitação média anual da região varia de 600 a 800 mm na parte semiárida que inclui a montante da bacia, com alta

variabilidade espacial e temporal, e de 1.800 a 2.400 mm na zona costeira a jusante, onde a chuva é distribuída mais uniformemente ao longo dos meses de outono-inverno. A bacia abrange uma área de 3.435,34 km², correspondendo a 3,49% da área do estado (CONDEPE/FIDEM, 2005). Na bacia estão inseridos 25 municípios e o curso principal do rio Ipojuca apresenta extensão de aproximadamente 234 km. Apresenta uma forma alongada no sentido oeste-leste, portanto, encontra-se inserido nos biomas Caatinga e Mata Atlântica, portanto, a vegetação dominante, na maior parte da bacia, é caracterizada pela presença de espécies de xerófitas, típicas do bioma (Caatinga Agrestina). Nas áreas mais úmidas da bacia a vegetação é do tipo Mata Atlântica, que hoje encontra-se reduzida pela ação antrópica (APAC, 2012). Os materiais de origem dos solos são principalmente granitoides metaluminosos (56%), ortognaisses (31%) e gnaisses de biotita-muscovita (8%) (SILVA et al., 2015b). As principais classes de solos na bacia são Neossolos (37%), Planossolos (18%), Argissolos (32%), Latossolos (9%) e Gleissolos (1%).

**Figura 1 -** Localização da bacia hidrográfica do rio Ipojuca e destruição dos pontos de coleta de solo e sedimento

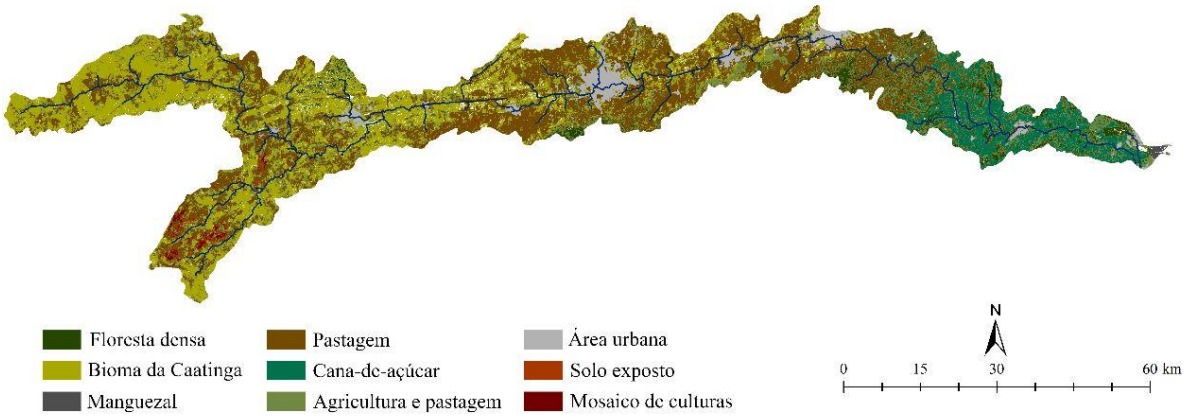



### *3.2.2. Seleção das áreas coleta de solo e sedimento*

As áreas selecionadas para o estudo foram baseadas na pesquisa realizada por Nascimento et al. (2023). Os pesquisadores estudaram as principais fontes de sedimentos de leito e em suspensão da bacia do rio Ipojuca. Nesse sentido, foram selecionados 177 pontos de

coleta de amostras, dos quais 151 foram amostras de solo e 26 de sedimento. Dentro dos pontos de coleta de solo, 17 foram na área da Caatinga, 20 no banco de canal a montante, 49 no banco de canal a jusante e 65 em áreas de cana-de-açúcar a jusante. Dentre os pontos selecionados para a coleta de sedimento de leito, 18 foram a montante e 8 a jusante (Fig. 2). Em cada ponto de amostragem de solo foram coletadas 10-20 amostras simples na camada de 0-5 cm de profundidade. As amostras coletadas foram armazenadas em sacos de polietileno. Posteriormente, as amostras foram secas, destorroadas e passadas em peneiras de 2 mm. A fração inferior a 32 µm foi a predominante na composição granulométrica do sedimento do exutório do rio Ipojuca (Nascimento et al., 2019).

**Figura 2 -** Uso e cobertura da terra da bacia do rio Ipojuca




Com o intuito de avaliar a concentração de metais pesados em diferentes diâmetros da partícula, as amostras de sedimento de leito de 2mm foram passadas em peneiras de 63µm e 32µm. Nesse sentido, foi realizado a comparação da concentração de metais em sedimento de leito em três diâmetros de partícula diferente (2 mm, 63µm e 32µm). Posteriormente, foram selecionadas amostras com elevadores teores totais de metais pesados para a análise da extração sequencial.

### *3.2.3. Análise química do solo e sedimento*

Nesta etapa foi realizada a extração total segundo o método USEPA 3052 (USEPA, 1997), nas amostras de sedimento de leito nos três diâmetros diferentes e nas amostras das das diferentes áreas de amostragem. Foram colocados 0,5g de amostra em beckers de teflon e deixadas em overnight por espaço de 8 horas com 5 mL de ácido fluorídrico (HF). Posteriormente, foram adicionados 5 ml de ácido nítrico ($HNO_3$) concentrado e 3 ml de ácido

perclórico ($HClO_4$) concentrado. As amostras foram aquecidas a ~180 °C por 3 – 4 horas e depois foi adicionado 5 mL de ácido clorídrico (HCl) e água ultrapura. Por fim, os extratos foram filtrados com papel filtro qualitativo em balões e completados a 25 mL. A determinação do Pb, Zn, Ni, Cr, Fe e Mn foi realizado por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). O controle de qualidade das análises foi realizado com amostra certificada: SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace elemento concentrations), certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002). As taxas de recuperação dos elementos analisados foram (%): Mn (95), Zn (88), Fe (86), Ni (67), Pb (67) e Cr (65).

### *3.2.4. Extração sequencial dos metais*

As amostras com maiores teores dos metais pesados foram selecionadas para a análise de extração sequencial em duplicata, seguindo o método BCR proposto pela European Community Bureau of Reference. A seguir o protocolo analítico utilizado:

- Fração 1- extração da fração trocável e/ou ligada a carbonatos: foram pesadas 1,0 g de amostra de sedimento e acondicionadas em tubos de centrifuga de 50,0 mL. Posteriormente, foi adicionado 20 mL de ácido acético 0.11 mol $L^{-1}$ e agitados por 16h a 90 rpm. Em seguida, foram centrifugados a 5000 rpm por 10 minutos. A solução sobrenadante foi retirada e reservada em tubos falcom de 50 mL. O resíduo dentro do tubo foi lavado com 10 mL de água ultrapura, agitado novamente por 15 minutos a 30 rpm e posteriormente levados a centrifugação por 20 minutos a 3000 rpm. O segundo sobrenadante desta fração foi descartado.
- Fração 2 – extração da fração redutível (ligada a óxidos): no substrato da fração anterior foi adicionado 20 mL de solução de cloreto de hidroxilamina 0,5 mol $L^{-1}$ e seguindo os passos da fração 1, as amostras foram agitadas e centrifugadas. A solução sobrenadante novamente foi acondicionada em tubo falcom de 50 mL. O substrato também foi tratado da mesma forma que na etapa anterior.
- Fração 3 – extração da fração oxidável (ligado a matéria orgânica): ao resíduo da fração 2 foi adicionado 5 mL de solução de peróxido de hidrogênio 8,8 mol $L^{-1}$. A solução foi colocada em tubo parcialmente coberto por uma hora e com agitação ocasional. Posteriormente, para o processo de digestão, o tubo de amostra foi colocado em banho maria a 85°C por 1 hora, com agitação ocasional. Outros 5 mL da solução foram adicionados e colocados novamente em banho maria a 85°C até a evaporação

total. Depois do esfriamento a temperatura ambiente, foi adicionado 25 mL de acetato de amônia 1 mol $L^{-1}$ com pH 2 ajustado. Em seguida, foi realizado o procedimento da agitação e centrifugação como foi descrito na fração 1 e 2. O sobrenadante foi colocado em tubo de 50 mL.

- Fração 4 – residual: o resíduo da fração anterior foi transferido para uma célula de teflon e adicionado uma mistura de ácido nítrico/ácido fluorídrico na relação 3:1 e levado ao aquecimento, finalmente as amostras foram filtradas com papel filtro.

Os teores de metais pesados nos extratos da extração sequencial foram determinados em espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP–OES Perkin Elmer 7000 DV). Essa análise foi realizada em duplicata.

Para avaliar os riscos ambientais dos metais estudados na área de estudo, foram utilizados as Diretrizes de qualidade de sedimento (DQS), proposto pela CCME (1995), que determina o Nível de efeito limiar (TEL) e o nível de efeito provável (PEL). A aplicação desses valores teve caráter orientativo na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações que podem causar efeitos adversos, sobretudo com relação à toxicidade para a biota da bacia.

## 3.3. Resultados e discussão

### *3.3.1. Concentrações totais dos EPTs para solos da bacia hidrográfica do rio Ipojuca*

As concentrações dos EPTs nas partículas de solos de 32µm da bacia hidrográfica do rio Ipojuca e suas variações encontram-se na tabela 1. Os elementos Mn, Pb e Zn tiveram maior concentração a montante, especificamente na área localizada na Caatinga (CAA), no entanto, o Cr, Fe e Ni foram encontrados em maiores concentrações a jusante, especificamente nas zonas de banco de canal (BCJ). Resultado esperado já que essas áreas se encontram sob maior influência antrópica, principalmente pela agricultura, utilização como pastagem e as áreas urbanas, mas também pelo processo de transporte de sedimentos que pode transferir contaminantes. As áreas de banco de canal localizam-se na beira do rio (margem dos rios), portanto, conectam o rio com as áreas circundantes; nesse sentido, em muitos casos essas áreas podem conter material retirado dos rios (processo de limpeza), mas também material proveniente da erosão das áreas circundantes. A área a jusante da bacia abrange das mesorregiões mata e metropolitana de Recife.

Os três metais (Mn, Pb e Zn) encontrados em maior concentração nos solos na área a montante foram superiores nos solos da área da Caatinga do que nos sítios de banco de canal na mesma região. As concentrações médias de Pb na área de Caatinga e BCM foram 48,38 mg $kg^{-1}$ e 34,58 mg $kg^{-1}$ respectivamente. Esses valores são superiores às concentrações médias (19,9 mg $kg^{-1}$) em amostras do Agreste meridional Pernambucano (CAVALCANTE et al., 2018). No BCM, 40% das amostras encontram-se acima da média, no entanto, na Caatinga apenas 3 amostras (17%) apresentam concentrações de Pb superiores à média. Nesta área também se observa uma elevada variabilidade (SD = 115) nas leituras no Mn. Esse resultado pode ser explicado pelas elevadas concentrações destes nos pontos localizados ao redor da cidade de Belo Jardim, sugerindo um enriquecimento derivado de fontes antropogênicas.

Os maiores teores totais de Pb foram encontrados em quatro pontos: o primeiro (301,1 mg $kg^{-1}$), localiza-se a redor da cidade de Belo Jardim, com vegetação escassa e utilizada como lugar de descarte de resíduos sólidos, material de construção, entre outros, mas também em torno de uma fábrica de baterias automotriz. Segundo Manzini; de Zá e Plicas (2010) as fontes mais significativas de emissão de Pb no solo são as fundições primárias e secundárias, as fábricas de baterias e os dejetos humanos como o esgoto. Outros autores incluem a fabricação de canos de esgoto e fertilizantes (NORDBERG, 2001). Na área também se encontra o ponto do banco de canal (BCM) com elevados teores de Pb (97,9 mg $kg^{-1}$). Ambos os pontos apresentam também elevados teores de Zn. O segundo ponto (58,4 mg $kg^{-1}$ de Pb) está localizado a 1km da cidade de Belo Jardim, com escassa área de vegetação e a 200 metros de uma fábrica de cerâmica. Nesse ponto também foram encontrados elevados teores de Zn (101,3 mg $kg^{-1}$), Mn (566,5 mg $kg^{-1}$) e Cr (41,9 mg $kg^{-1}$). O terceiro ponto (55,4 mg $kg^{-1}$ de Pb) está localizado no curso superior da bacia, a oeste da cidade de Belo Jardim. Na área também se encontra o ponto de banco de canal (BC) com 51,1 mg $kg^{-1}$ de Pb. Nesse sentido, pode-se deduzir que todos os pontos com elevados teores de Pb a montante se localizam em áreas com atividades industriais, agropecuária e urbana e guarda relação com elevados teores de outros metais, principalmente Zn.

**Tabela 1 -** Valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão de EPTs em solos com partículas de 32 μm da bacia hidrográfica do rio Ipojuca

| **Metal** | | **Caatinga** | **B. Canal Montante** | **B. Canal Jusante** | **Área cana-de-açúcar** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | (n=17) | (n=20) | (n=49) | (n=65) |
| | | mg $kg^{-1}$ | | | |
| Cr | Máx | 69,75 | 72,75 | 94,1 | 110,05 |
| | Mín | 8,15 | 6,4 | 15,75 | 5,85 |
| | Méd | **30,63** | **31,11** | **43,92** | **37,26** |
| | SD | 14,44 | 16,22 | 18,22 | 18,12 |
| Fe | Máx | 34630 | 34025 | 68950 | 62350 |
| | Mín | 11395 | 9255 | 26070 | 4556 |
| | Méd | **20964** | **23142** | **43969** | **37330** |
| | SD | 4817 | 6957 | 8936 | 11260 |
| Mn | Máx | 699 | 801 | 1139 | 610,5 |
| | Mín | 269,6 | 184,8 | 76,55 | 8,05 |
| | Méd | **447,0** | **399,3** | **268,73** | **278,76** |
| | SD | 115,88 | 159,9 | 200,10 | 151,35 |
| Ni | Máx | 34,4 | 29,1 | 29,6 | 52,55 |
| | Mín | 2,9 | 5 | 9,2 | 7,7 |
| | Méd | **14,31** | **15,19** | **17,60** | **15,96** |
| | SD | 6,99 | 6,30 | 5,01 | 6,32 |
| Pb | Máx | 301,05 | 97,85 | 42,8 | 40,7 |
| | Mín | 15 | 14,6 | 12,65 | 4,75 |
| | Méd | **48,39** | **34,58** | **24,32** | **22,03** |
| | SD | 66,08 | 17,89 | 6,59 | 6,83 |
| Zn | Máx | 158,55 | 107,3 | 92,8 | 84,25 |
| | Mín | 20,55 | 0,05 | 23,7 | 20,45 |
| | Méd | **64,85** | **45,40** | **51,52** | **46,99** |
| | SD | 36,22 | 29,18 | 14,73 | 14,05 |

Máx: Máximo, Min: Mínimo, Méd: Média, SD: Desvio padrão

Quanto ao Mn, os valores mínimos na Caatinga e no BCM foram 269,6 e 184,8 mg $kg^{-1}$ respectivamente, valores que foram superiores aos valores naturais nos solos em torno da bacia do Rio Ipojuca (173,4mg $kg^{-1}$). Cavalcante et al. (2018), estudando solos do agreste pernambucano, relataram valores de até 2692 mg $kg^{-1}$, superior aos valores máximos em todas as áreas do presente trabalho, e concentração média de 162,9 mg $kg^{-1}$, valor inferior as médias encontradas nas diferentes áreas do presente estudo. As concentrações médias de Mn também

foram superiores ao valor máximo (164 mg $kg^{-1}$) no município de São Félix, Agreste meridional de PE (VIEIRA, 2011).

O máximo valor para Zn (158,6 mg $kg^{-1}$) foi encontrado na Caatinga, localizado a menos de 1km de uma fábrica de cerâmica na cidade São Caitano-PE. No ponto também foram encontrados teores elevados de Cr (69,8 mg $kg^{-1}$), Fe (34630 mg $kg^{-1}$), Mn (699 mg $kg^{-1}$) e Ni (34,4 mg $kg^{-1}$). Além de fontes naturais, o Cr e Mn podem ser encontrados no ambiente como resultado da descarga de efluentes de diversas indústrias, dentro deles a indústria da cerâmica. O Ni é gerado pela combustão do carvão, da fabricação de pilhas alcalinas, diversas peças de metal, mas também do escape de automóveis (FERNANDES et al., 2017). Cavalcante et al. (2018) encontraram, em média, 52,93 mg $kg^{-1}$ de Zn no solo do município de Garanhuns – PE, valor inferior ao encontrado na área da Caatinga (64,85 mg $kg^{-1}$), porém superior aos teores médios encontrados nas outras áreas do presente trabalho.

A maior parte da bacia a jusante encontra-se inserida em áreas de cultivo de cana-de-açúcar. No geral, as áreas com cana-de-açúcar do Estado de Pernambuco se caracterizam pelo uso intensivo de defensivos químicos, materiais calcários e fertilizantes devido à acidez natural e a baixa fertilidade do solo (SILVA et al., 2016), portanto os solos destas áreas podem apresentar enriquecimento por contaminantes advindos dos insumos agrícolas. Todos os metais estudados tiveram concentração média ligeiramente maior nos pontos do banco de canal a jusante (BCJ), resultado esperado pois boa parte do ano o solo encontra-se sem proteção da cobertura vegetal, podendo intensificar o processo de erosão superficial, principalmente em áreas com relevo irregular. Este material pode ser depositado no banco de canal (BC), antes de se depositar nos rios, podendo assim transportar diversos EPTs. Com exceção do Zn, os metais são pouco móveis, e tendem a se acumular nos primeiros centímetros do solo (FERNANDES et al., 2017), portanto, o material superficial erodido e transportado até os rios pode transportar esses contaminantes. Por outro lado, a utilização excessiva de defensivos agrícolas, fertilizantes e adubos orgânicos, os quais podem conter quantidades significativas de EPTs, causam contaminação dos solos (STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

As concentrações médias dos metais Cr (37,26 mg $kg^{-1}$), Ni (15,93 mg $kg^{-1}$), Pb (22,03 mg $kg^{-1}$) e Zn (46,99 mg $kg^{-1}$) nas áreas de cana-de-açúcar (tabela 1) foram superiores às concentrações médias de Cr (12 mg $kg^{-1}$), Ni (5,9 mg $kg^{-1}$), Pb (6,19 mg $kg^{-1}$) e Zn (23,4 mg $kg^{-1}$) obtidas em uma área com 30 anos de cultivo de cana-de-açúcar, no Município de Capivari – SP, fertilizado com lodo de esgoto e fertilizantes minerais (NOGUEIRA et al.,

2013). Por outro lado, nos campos de cultivo de cana-de-açúcar ao longo do Grande Rio Huanjiang na China, foram encontradas concentrações médias de Pb (151,6 mg $kg^{-1}$) e Zn (155,5 mg $kg^{-1}$) superiores aos encontrados no presente trabalho, resultado que foi atribuído à mina de Pb/Zn localizado a montante da bacia (WANG et al., 2018).

A média das concentrações de todas as áreas estudadas dentro da bacia do rio Ipojuca superam os valores naturais (tabela 1) e VRQ do estado de Pernambuco e da bacia do rio Ipojuca (tabela 2), com a única exceção do Zn na área de BCM já que foi ligeiramente inferior (45,40 mg $kg^{-1}$, tabela 1) que os teores naturais da bacia do rio Ipojuca (45,41 mg $kg^{-1}$, tabela 2). No entanto, 43% das amostras superaram este valor.

**Tabela 2**. Valores de Referência de Qualidade para Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, e concentrações médias naturais (background) no solo do estado de Pernambuco e da bacia do rio Ipojuca (0,3mm)

| | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mg $kg^{-1}$ | | | |
| VN Pernambuco[a] | 27,14 | 16092,90 | 160,1 | 7,00 | 11,2 | 22,52 |
| VRQ Pernambuco[b] | 14,84 | 8547,69 | 84,16 | 8,50 | 12,00 | 34,50 |
| VN Ipojuca[c] | 20,71 | 16048,09 | 173,41 | 7,63 | 19,48 | 45,41 |
| VRQ Ipojuca[c] | 15,00 | 13020,40 | 91,80 | 3,3 | 13,12 | 30,12 |

VN: Valores naturais; VRQ: Valores de referência de qualidade; [a]Biondi et al. 2011; [b]CPRH, 2014; [c]Silva et al. 2015.

Adicionalmente, 71%, 67% e 67% das amostras na bacia do rio Ipojuca superaram os valores naturais do Estado de Pernambuco, VRQ Pernambuco e VRQ Ipojuca, respectivamente. Portanto, existe clara evidência de que os incrementos dos teores desses metais foram gerados pela ação antrópica.

### *3.3.2. Concentrações totais dos EPTs no sedimento de fundo*

Foram comparados a concentração total dos EPTs do sedimento de leito a montante e a jusante (Figura 3). As médias das concentrações de Cr, Fe e Mn foram superiores a jusante. O resultado guarda relação com as concentrações de Cr e Fe no solo (tabela 1), já que também foram maiores a jusante. Os metais Pb e Ni também mantiveram a tendência, ou seja, as médias das concentrações foram superiores nos solos a montante e no sedimento de leito a montante.

Foram identificados dados considerados como outliers para o Pb (Figura 3) que correspondem a dois pontos de leito a montante com valores de 578,5 e 1017,5 mg $kg^{-1}$. Nestes pontos também foram encontrados os dois teores mais elevados de Zn iguais a 379,1 e 374,3 mg $kg^{-1}$. O ponto de sedimento com maior concentração de Pb, acima mencionado, também se localiza nos arredores da fábrica de baterias mencionado anteriormente. O segundo ponto com maior teor de Pb se localiza na margem direita da BR232, na cidade Belo Jardim. Pela localização desses pontos (Figura 4), se sugere que as elevadas concentrações vêm dos resíduos domésticos e/ou industriais que têm como destino o rio. Quanto ao Mn, a maior concentração no sedimento de leito foi observada a montante com concentração de 4059 mg $kg^{-1}$, localizado a 100 m de uma fábrica de tijolos. O segundo valor mais elevado (2028 mg $kg^{-1}$), se localizada na cidade Tacaimbó-PE. Nos mesmos pontos, a concentração dos demais metais se mantiveram abaixo da média.

A jusante, compreendida principalmente por campos cultivados com cana-de-açúcar, se encontraram as maiores concentrações de Cr, Fe e Mn quando comparado com as concentrações de sedimento a montante, sendo mais acentuado para Fe e Mn com incrementos de 79% e 42%, respectivamente, em comparação com a jusante. As concentrações médias dos metais no sedimento a jusante apresentaram a seguinte ordem decrescente (mg $kg^{-1}$): Fe (45800) > Mn (1075,4) > Zn (6,02) > Cr (37,96) > Pb (26,5) > Ni (14,3). As concentrações médias de Zn e Mn a jusante foram superiores ao determinado no sedimento do córrego Branco-SP, sob áreas de cana-de-açúcar que obtiveram valores de 26,2 mg $kg^{-1}$ e 283,4 mg $kg^{-1}$ de Zn e Mn, respectivamente (SOUTO; CORBI; JACOBUCCI, 2019).

Quando comparado os resultados das concentrações totais de EPTs em sedimentos de leito (fundo) da bacia do rio Ipojuca com os resultados de outros estudos (Tabela 3), as concentrações médias de Mn a montante e a jusante foram superiores ao observado em todas as bacias hidrográficas da tabela. O rio Brisbane apresenta concentrações superiores a todos os elementos listados na tabela 3, exceto para o Mn. O rio atravessa longas extensões de áreas agrícolas de manejo intensivo além de áreas urbanas e industriais (DUODU et al., 2016). Por outro lado, as concentrações do rio Ipojuca a montante e a jusante foram superiores às concentrações obtidas no sedimento da bacia do rio Liaohe, na China. A bacia Liaohe encontra-se localizada em uma área protegida, portanto, apresenta pouca influência antrópica.

**Figura 3** - Concentrações de EPTs (mg $kg^{-1}$ e g $kg^{-1}$) no sedimento de leito a montante (LM) e a jusante (LJ). TEL = nível de efeito limiar, PEL = nível de efeito provável

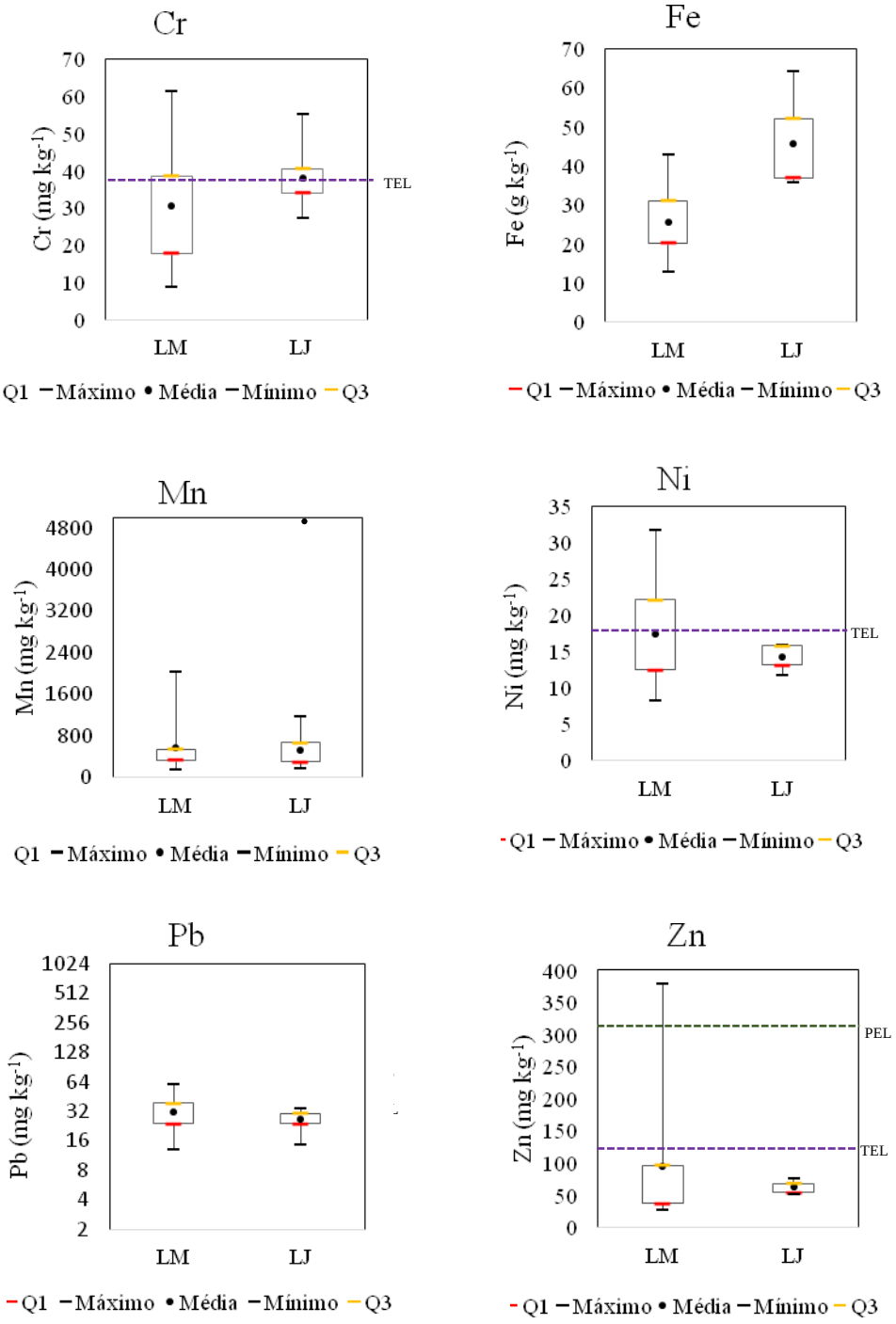


**Tabela 3** - Concentrações totais de EPTs (mg $kg^{-1}$) em sedimentos de rios do mundo e do presente trabalho

| Rio | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ipojuca Montante | 30,7 | 25545 | 755,2 | 17,4 | 117,1 | 95,7 | Este trabalho |
| Ipojuca Jusante | 37,96 | 45800 | 1075,4 | 14,3 | 26,5 | 63,2 | Este trabalho |
| Caceribu, Brasil | 23,5 | nd | 339,9 | 12,7 | 23 | 149,3 | Da Silva et al. 2014 |
| Karnaphuli, Bangladesh | 20,3 | nd | nd | nd | 43,7 | nd | Ali et al. 2016 |
| Three Gorges, China | 86,4 | nd | nd | 38,6 | 54,5 | 185,1 | Bing et al. 2019 |
| Brisbane, Australia | 91 | 41373 | 441 | 37,3 | 181 | 364 | Duodu et al. 2016 |
| Liaohe, China (área protegida) | 35,1 | nd | nd | 17,73 | 10,6 | 50,2 | Ke et al. 2017 |
| Vaigai, Índia | 68,9 | nd | nd | 41,5 | 69,3 | 164,20 | Paramasivam et al. 2015 |
| Feni, Bangladesh | 36,8 | nd | 39,6 | 35 | 7,09 | nd | Islam et al. 2018 |
| Red, Vietnam | 85,7 | nd | 806 | 38 | 66 | 127 | Nguyen et al. 2016 |
| Houjing, Taiwan | 53,1 | nd | nd | 71,2 | 57,2 | 341,8 | Vu et al. 2017 |
| TEL | 37,3 | - | - | 18 | 35 | 123 | CONAMA, 2012 |
| PEL | 90 | - | - | 35,9 | 91,3 | 315 | CONAMA 2012 |

TEL = nível de efeito limiar, PEL = nível de efeito provável. nd = não determinado

As concentrações dos EPTs estudados no sedimento a montante e a jusante foram comparados com as Diretrizes de qualidade de Sedimento do inglês “Sediment Quality Guidelines (SQG)” (Tabela 3) proposto pela legislação canadense (CCME, 1995) e posteriormente adotada pela legislação brasileira (CONAMA, 2012), representados por dois valores: nível de efeito limiar (TEL) e nível de efeito provável (PEL). Em relação ao Ni (Figura 3), todas as concentrações das amostras a jusante foram menores que o TEL (18 mg $kg^{-1}$), que indica que estas concentrações raramente podem causar efeitos biológicos adversos. Por outro lado, nas amostras de sedimento de leito a montante, 28% encontram-se acima do TEL, indicando uma maior possibilidade do metal de causar efeitos adversos.

Para o Cr, 28% dos dados do sedimento de leito a montante (figura 3) encontram-se acima do TEL (37,3 mg $kg^{-1}$), no entanto, 50% dos valores encontrados a jusante encontram-se acima de este valor, incluindo a média das concentrações, o que indica que a jusante existe maior possibilidade de o metal causar efeitos adversos aos organismos. Em relação ao Pb, 100% das concentrações do sedimento a jusante encontram-se abaixo do PEL (35,9 mg $kg^{-1}$), no entanto, 50% das amostras presentaram concentrações acima do TEL, e 11% acima de este

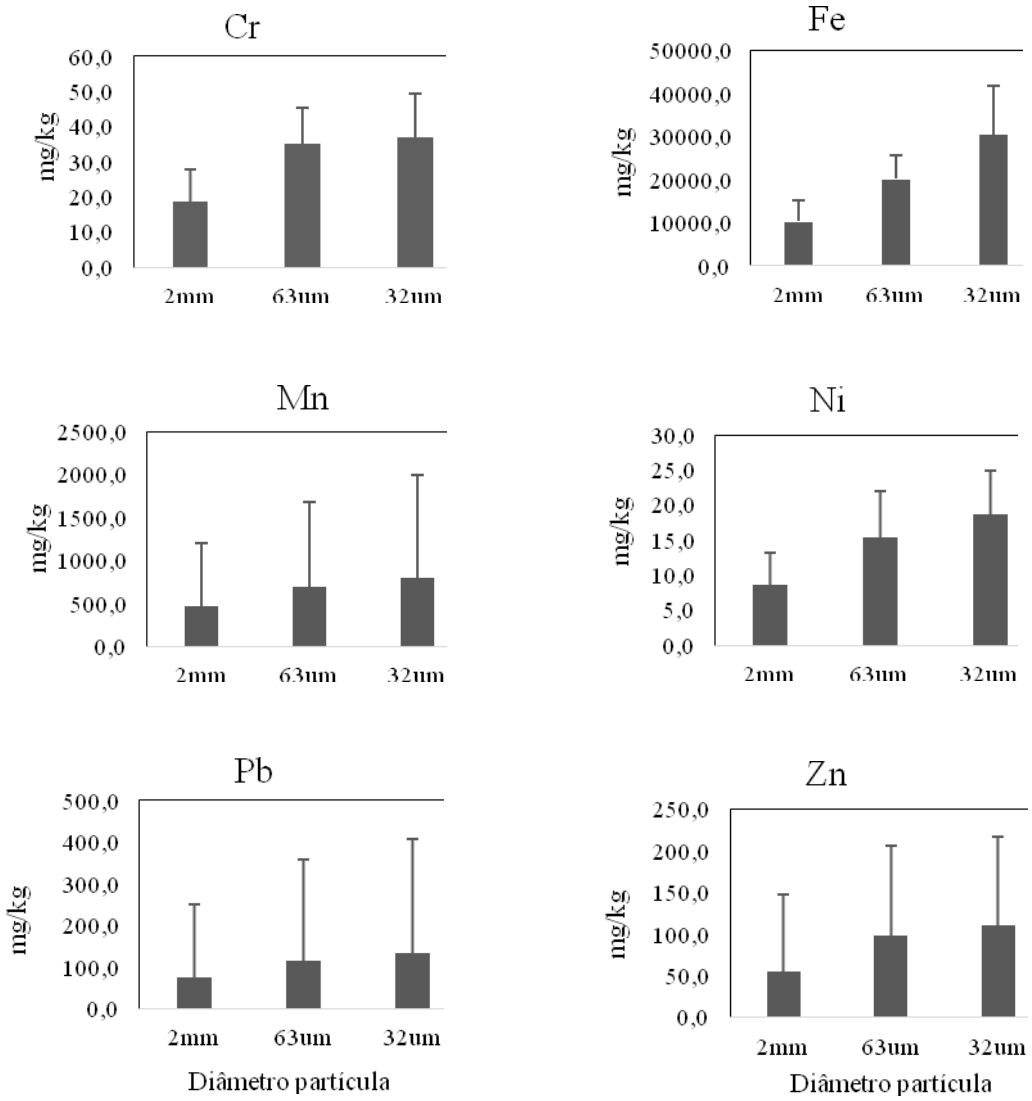
valor (91,3 mg $kg^{-1}$) o que indica que nesses locais frequentemente são esperados efeitos biológicos adversos.

### *3.3.3. Concentração de metais em três diferentes tamanhos de partícula*

Para a análise de ETPs em diferentes diâmetros de partícula, foram selecionadas as amostras de sedimento a montante e a jusante. Para todos os metais estudados as concentrações médias se incrementaram com a diminuição do tamanho da partícula (Figura 4). Assim, as maiores concentrações de EPTs foram na fração < 32µm com resultados máximos e mínimos de (mg $kg^{-1}$): Fe (3300 – 18580) > Mn (70.9 – 3187.5) > Pb (10.45 – 731) > Zn (9.3 – 396.75) > Cr (6.95 – 38.30) > Ni (4.2 – 22).

Na Figura 4 pode-se observar que os incrementos foram maiores quando comparados os diâmetros de 2mm e 63µm do que os incrementos de 63 µm e 32 µm, isto é, porque na primeira fração são analisados toda a fração areia, silte e argila, e na segunda fração (63µm) apenas areia fina, silte e argila. Estes resultados foram esperados pelo fato de que as partículas de menor diâmetro apresentam maior área superficial total, portanto, maior capacidade de reter diversos elementos (CHARLESWORTH et al., 2007; ROUSSIEZ et al., 2005), assim, geralmente existe correlação entre o tamanho de partículas e a concentração de metais no sedimento. A maioria dos metais pesados está ligada à fração fina (< 63 µm) do sedimento e às sustâncias húmicas (HAQUE; SUBRAMANIAN, 1982; QIAN et al., 1996). Em amostras de sedimento com abundância de quartzo, pode apresentar baixa capacidade de adsorção já que exerce o “efeito diluição” sobre os metais no sedimento (MA et al., 2019). Por outro lado, as concentrações similares (baixa variação) entres os diâmetros 63µm e 32µm representa uma importância prática em relação à análise, já que passar as amostras em peneiras de 32 µm demanda mais tempo do que passar na peneira de 63µm.

**Figura 4 -** Variação das concentrações (médias + SD) de Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn em três diâmetros de partículas



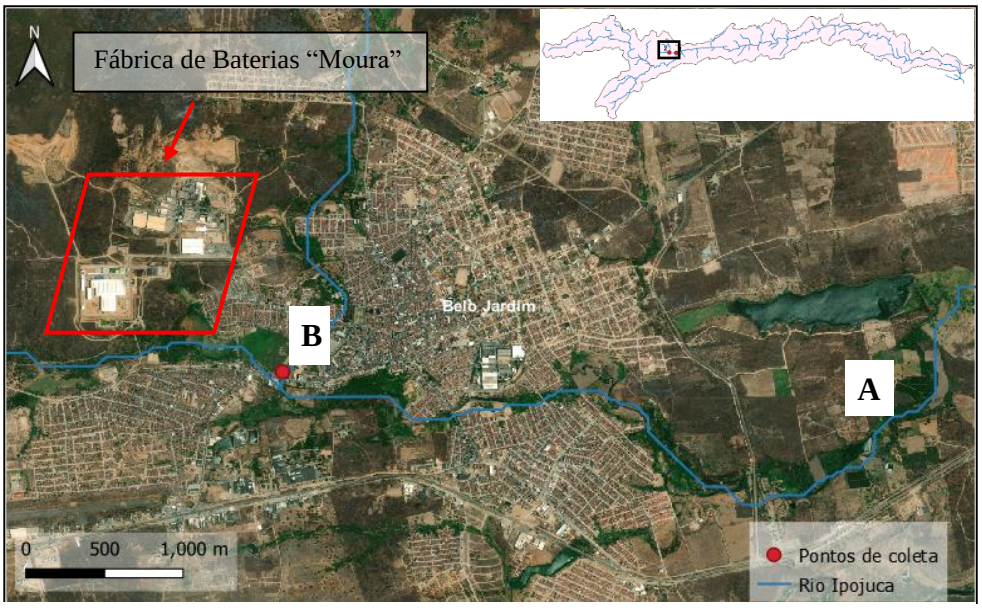

Diversas pesquisas que avaliaram a concentração de EPTs em diferentes tamanhos de partículas obtiveram resultados semelhantes aos obtidos neste estudo: Santos et al. (2002) observaram que os metais Zn, Ni, Pb Cr, Cu e o metaloide Hg apresentaram teores mais elevados na fração fina do sedimento (< 63µm) em comparação com a fração de 2 mm. Murray et al. (2019) também encontraram incremento nas concentrações de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn com a diminuição do tamanho de partícula (>300, 300-75, 75-38, 38-17 e 17), porém, as concentrações foram similares nas duas frações mais finas utilizadas (38-17µm e < 17µm). Resultados similares foram encontrados em uma zona urbana na China, onde determinaram

que as concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb (µm) das frações (105-63) a (62-44) foram superiores aos incrementos das frações (62-44) a <44 na ordem de 8:1, sendo as duas últimas frações similares (ZHAO et al., 2010).

### *3.3.4. Extração sequencial dos EPTs*

Como os resultados das concentrações dos EPTs estudados no sedimento foram similares nas frações < 63µm e < 32µm, foram selecionadas duas amostras com diâmetro de partícula < 63µm por ser a fração mais estudada, para a análise da extração sequencial. Estas amostras foram selecionadas pelo fato de apresentar elevadas concentrações da maioria dos metais estudados. O primeiro se localiza ao sul-este da fábrica de baterias automotriz e o segundo se localiza no Este da cidade, na margem direita da BR 232, ambos pontos se localizam na cidade de Belo Jardim/PE (Figura 5). Os pontos foram selecionados em função das elevadas concentrações da maioria dos metais estudados.

**Figura 5** - Localização dos pontos A e B de coleta na cidade de Belo




O método permitiu avaliar a distribuição dos elementos nas quatro frações geoquímicas principais (trocável, fração ligada a óxidos, ligada à matéria orgânica e residual). A soma das primeiras três frações compõe a fração considerada biodisponível. Na tabela 4 encontram-se as concentrações totais dos metais estudados. As concentrações de Fe, Mn, e Ni foram superiores no ponto A, enquanto que concentrações de Pb e Cu foram superiores no

ponto B. Por outro lado, as concentrações dos metais nas diferentes frações seguiram a ordem: ponto A Fe > Mn > Pb > Cu > Cr > Ni e para o ponto B a sequência foi Fe > Pb > Mn > Cu > Cr > Ni.

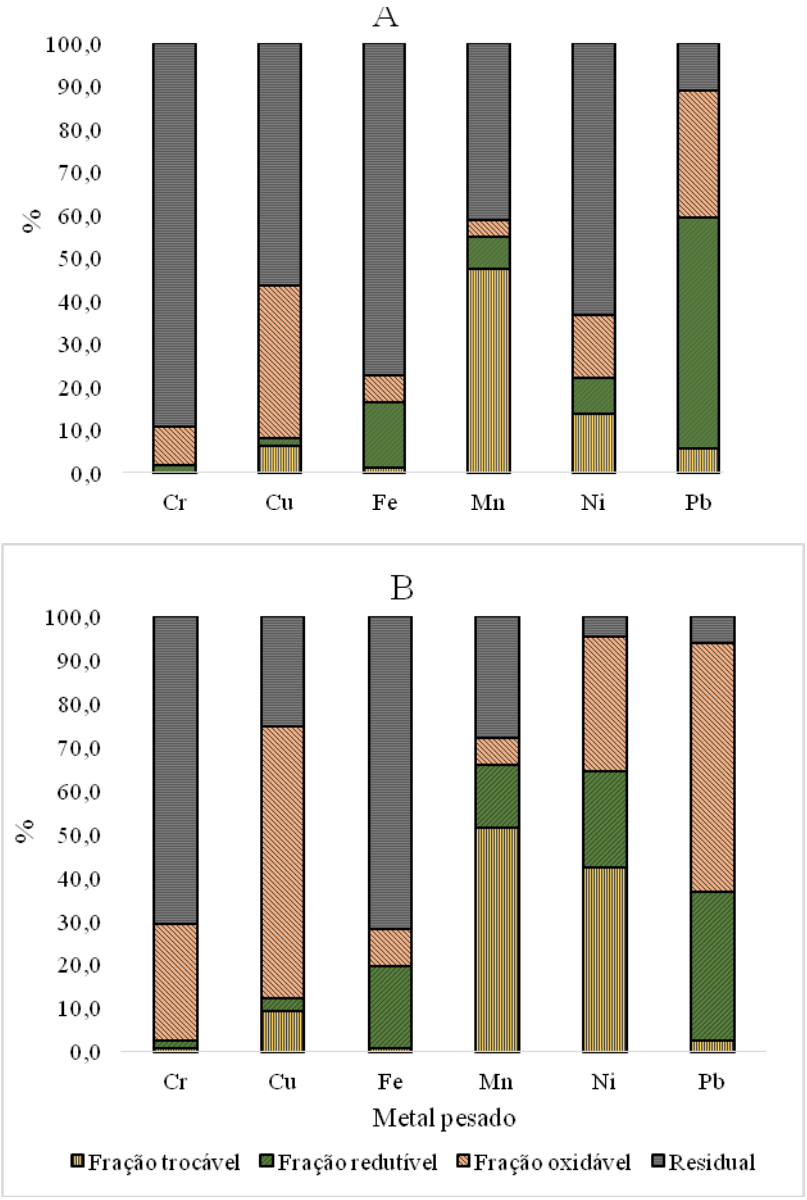
**Tabela 4 -** Concentrações totais de EPTs em duas áreas avaliadas na cidade de Belo Jardim

| Ponto | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | mg $kg^{-1}$ | | | |
| A | 47,50 | 24885 | 444,70 | 26.30 | 364,30 | 51,35 |
| B | 47.75 | 22265 | 389.70 | 20.95 | 973.00 | 98.10 |

A distribuição porcentual dos metais extraídos em todas as frações se ilustra na figura 6. Em ambas as amostras, o Cr (90 e 71%) e Fe (77 e 72%) apresentam a maior concentração na fração residual e presença quase nula na fração trocável. No ponto A, os metais Cu (56%) e Ni (63%) também apresentaram maior concentração na fração residual. Os elementos da fração residual estão fixados nos cristais de minerais silicatados estáveis e resistentes ao intemperismo, portanto, estão indisponíveis ao meio (BEVILACQUA et al., 2009). Por outro lado, os baixos valores do elemento nessa fração poderiam indicar influência de fontes poluidoras provenientes de fontes externas, ou seja, não litogênicas (CORINGA et al., 2016), é o caso do Cu e Ni no ponto B e do Pb no ponto A.

No ponto A, apenas o Cu (36%) e o Pb (30%) tiveram presença importante na fração oxidável (36%), no entanto, no ponto B as maiores porcentagens de ocorrência, em forma decrescente, foram: Cu (63%) > Pb (57%) > Ni (31%) > Cr (27%). Esta fração concentra os elementos associados à matéria orgânica formando complexos. No entanto, uma vez que o sedimento é seco, a oxidação da matéria orgânica torna-se mais rápida e o riso de liberação desses metais aumentam (REDDY; DELAUNE, 2008). Nesse sentido, alterações nas propriedades físico-químico do sedimento podem resultar em mudanças no equilíbrio dos metais ligados à matéria orgânica. Um comportamento típico do Pb é a alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (ALLOWAY, 1995). No presente estudo, o mencionado anteriormente, pode ser evidenciado pelas pequenas porcentagens do elemento na fração trocável.

**Figura 6** - Distribuição percentual de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb nas principais frações do sedimentos de leito amostrados na bacia do rio Ipojuca




O chumbo também teve elevada participação na fração redutível, 54 e 34% nos pontos A e B, respectivamente. Essa fração também concentra 22% do Ni no Ponto B. Esses resultados demostram que esses metais se acumulam nos óxidos e hidróxidos principalmente. Assim, os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são reconhecidos como adsorventes de metais em sistemas aquáticos (SHIKAZONO et al., 2012). Os metais adsorvidos em óxidos de Fe e Mn podem se tornar disponíveis em ambientes altamente redutores (PENG et al., 2009)

A maior parte do Mn se concentra na fração trocável do sedimento, em ambos os pontos, 48% e 51%, fração que gera maior interesse ambiental por estar prontamente (bio)disponível nestes ambientes devido às alterações de pH e Eh (MAO et al., 2020). A elevada proporção de Mn poderia ser atribuída à elevada mobilidade do metal em meio redutor (CORINGA et al., 2016). O Ni tem maior concentração na fração residual no ponto A (63,4%) e na fração trocável no ponto B (42,3%). Como o Mn e o Ni apresentam elevados porcentagens na fração trocável, estes elementos despertam grande interesse do ponto de vista ambiental. No geral, elevadas proporções de metais na fração trocável podem sugerir uma maior contribuição das fontes antropogênicas, portanto, há indícios de alto grau de impacto nestes pontos (CORINGA, 2016, WANG et al., 2002).

## 3.4. Conclusões

A elevada concentração média de metais como o Pb em áreas da Caatinga é gerada pelas elevadas concentrações anômalas de sítios pontuais, localizadas em torno de fábricas de baterias e depósitos de lixo, portanto, sugere uma contaminação antrópica. Recomenda-se a realização de um estudo mais detalhado para estudar a contaminação nessa região.

A contaminação por elementos potencialmente tóxicos na área a jusante é gerada, em parte, principalmente pela atividade agrícola, no caso, pelas extensas áreas de cultivo intensivo de cana-de-açúcar, onde se utilizam grandes quantidades de insumos químicos.

A extração dos EPTs em partículas < 32µm foram superiores em todos os casos, no entanto, a diferença dos resultados entre as extrações a 32µm e 63µm é menor quando comparado a diferença entre 63µm e 2 mm. Portanto, é recomendável trabalhar na faixa de <63µm em decorrência da similaridade dos resultados com a extração na fração < 32µm.

A extração sequencial evidenciou que a fonte possível de Cr, Cu e Fe na bacia é a litogênica, em decorrência de suas elevadas concentrações nas frações mais estáveis em ambos pontos de coleta. A fonte principal do Mn é antropogênica, derivada possivelmente das diversas fábricas em torno da bacia.

**Referências Bibliográficas**

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: <http://www.abes-mg.org.br/visualizacao-de-clipping/ler/2082/os-rios-mais-poluidos-do-brasil>. Acesso em 14/12/2022

ALI, M. M.; ALI, M. L.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M. Z. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 5, p. 27-35, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002

ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of metals. **Heavy metals in soils**, v. 13, p. 3488, 1995.

APAC - Agencia Pernambucana de Água e Clima. **Relatório de situação de recursos hídricos do Estado de Pernambuco** 2011/2012 – Recife: Apac, 2013. 116p.:Il

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S. D.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, p. 26-33, 2009. https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100005

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; FABRICIO NETA, A. D. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011. https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039

BING, H.; WU, Y.; ZHOU, J.; SUN, H.; WANG, X.; ZHU, H. Spatial variation of heavy metal contamination in the riparian sediments after two-year flow regulation in the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1004-1016, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.401

CCME (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. summary tables. Canadian Environmental Quality Guidelines, 1995.

CPRH-Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014; Valores de Referência de Qualidade para o Estado de Pernambuco. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>. Acceso em: 22 de novembro de 2022

CAVALCANTE, G. J. R. L. **Metais pesados, urânio e tório em rochas, solos e plantas do Agreste Meridional de Pernambuco**. 2018. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

CHARLESWORTH, M.; SERVICE, M. Distribuição de metais pesados na fração fina (<63 μm) dos sedimentos superficiais da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim – SE. Biol. 2007.

CHARLESWORTH, S.; EVERETT, M.; MCCARTHY, R.; ORDONEZ, A.; DE MIGUEL, E. A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. **Environment international**, v. 29, n. 5, p. 563-573, 2003. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00015-1

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução Nº 454, de 01 de novembro. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>.pdf . Acesso em 16 maio 2020, 66 pp.

CONDEPE/FIDEM: Agência Estadual De Planejamento E Pesquisas De Pernambuco. Bacia Hidrográfica do Rio Ipojuca. Secretaria de Planejamento – SEPLAN. 2005.

CORINGA, J. D. E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E. D. A. O.; WEBER, O. L. D. S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé-MT, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 46, p. 161-174, 2016. https://doi.org/10.1590/1809-4392201502215

CPRH – Agencia Estadual do Meio Ambiente. Instrução normativa CPRH N° 007/2014. Disponível em: <https://www2.cprh.pe.gov.br/publicacoes-e-transparencia/legislacoes-e-instrucoes-normativas/instrucoes-normativas/>. Acesso em abril de 2023

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. **Environmental pollution**, v. 219, p. 1077-1091, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008

FERNANDES, R. A.; DANIEL-DA-SILVA, A. L.; TAVARES, A. P.; XAVIER, A. M. EDTA-Cu (II) chelating magnetic nanoparticles as a support for laccase immobilization. **Chemical Engineering Science**, v. 158, p. 599-605, 2017. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.011

HAQUE, M.A.; SUBRAMANIAN, V. Copper, lead, and zinc pollution of soil environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 13-68, 1982.

ISLAM, M. S.; HOSSAIN, M. B.; MATIN, A.; SARKER, M. S. I. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. **Chemosphere**, v. 202, p. 25-32, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological indicators**, London, v. 48, p. 282-291, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016

KE, X.; GUI, S.; HUANG, H.; ZHANG, H.; WANG, C.; GUO, W. 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. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029

MA, T.; SHENG, Y.; MENG, Y.; SUN, J. Multistage remediation of heavy metal contaminated river sediments in a mining region based on particle size. **Chemosphere**, v. 225, p. 83-92, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.018

MANZINI, F. F.; SÁ, KAOARA B.; PLICAS, L. M. A. Metais pesados: fonte e ação toxicológica. **Fórum ambiental da alta paulista**, v. 6, p. 800-815, 2010.

MAO, L.; LIU, L.; YAN, N.; LI, F.; TAO, H.; YE, H.; WEN, H. Factors controlling the accumulation and ecological risk of trace metal (loid) s in river sediments in agricultural field. **Chemosphere**, Oxford, v. 243, p. 125359, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125359

MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogía do solo**. 2009. 685 p.

MUNIZ, K; NETO, B. D. B.; MACÊDO, S. J; FILHO, W. C. P. Hydrological impact of the port complex of Suape on the Ipojuca River (Pernambuco-Brazil). **Journal of Coastal Research**, v. 21 n. 5, p. 909–914, 2005. https://doi.org/10.2112/03-0070.1

MURRAY, K. S.; CAUVET, D.; LYBEER, M.; THOMAS, J. C. Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, Southeast Michigan. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 7, p. 987-992, 1999. https://doi.org/10.1021/es9807946

NASCIMENTO, R. C.; MAIA, A. J.; DA SILVA, Y. J. A. B.; AMORIM, F. F.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; TIECHER, T.; DA SILVA, Y. J. A. B. Sediment source apportionment using geochemical composite signatures in a large and polluted river system with a semiarid-coastal interface, Brazil. **Catena**, v. 220, p. 106710, 2023. https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106710

NASCIMENTO, R. C.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DA SILVA, R. J. A. B.; COLLINS, A. L. Thorium content in soil, water and sediment samples and fluvial sediment-associated transport in a catchment system with a semiarid-coastal interface, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 33532-33540, 2019. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06499-8

NGUYEN, T. T. H., ZHANG, W., LI, Z., LI, J., GE, C., LIU, J., XUEXIN. B. HUAN F.; YU, L. Assessment of heavy metal pollution in Red River surface sediments, Vietnam. **Marine pollution bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 513-519, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.030

NOGUEIRA, T. A. R.; FRANCO, A.; HE, Z.; BRAGA, V. S.; FIRME, L. P.; ABREU-JUNIOR, C. H. Short-term usage of sewage sludge as organic fertilizer to sugarcane in a tropical soil bears little threat of heavy metal contamination. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 168-177, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.09.012

NORDBERG, G. **Metales: propiedades quimicas y toxicidad**. In: Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. 4th. ed. España: Chantal Dufresne, BA, 2001.

PARAMASIVAM, K.; RAMASAMY, V.; SURESH, G. Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. Spectrochimica Acta Part A: **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 397-407, 2015. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.056

PENG, J. F.; SONG, Y. H.; YUAN, P.; CUI, X. Y.; QIU, G. L. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 633-640, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.061

QIAN, J. I. N.; SHAN, X. Q.; WANG, Z. J.; TU, Q. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. **Science of the total environment**, v. 187, n. 2, p. 131-141, 1996. https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05134-0

REDDY, K. R.; DELAUNE, R. D. **Biogeochemistry of wetlands: science and applications**. CRC. Press New York USA, p. 779, 2008.

ROUSSIEZ, V.; LUDWIG, W.; PROBST, J. L.; MONACO, A. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on $^{133}$Cs normalization and lead isotope measurements. **Environmental Pollution**, v. 138, n. 1, p. 167-177, 2005. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.004

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 535-543, 2002. https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000200028

SHIKAZONO, N.; TATEWAKI, K.; MOHIUDDIN, K. M.; NAKANO, T.; ZAKIR, H. M. Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan. **Environmental geochemistry and health**, v. 34, p. 13-26, 2012. https://doi.org/10.1007/s10653-011-9409-z

SHRIVASTAVA, P.; SAXENA, A. SWARUP, A. Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India. **Lakes & Reservoirs: Research and Management**, v.8, p. 1–4. 2003. https://doi.org/10.1046/j.1440-1770.2003.00211.x

SILVA, Y. J. A. B. D.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; WILCOX, B. P.; SILVA, Y. J. A. B. D. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 41, p. e42620, 2019. https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DA SILVA, Y. J. A. B.; AMORIM, F. F.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; COLLINS, A. L. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018, vol. 25, p. 34426-34437. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3357-4

SILVA, Y. J. A. B. da.; CANTALICE, J. R. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; DA SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, C. M. C. A. C.; GUERRA, S. M. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, v. 153, p. 106-113, 2017.

SILVA, F. B. V.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; DA SILVA, L. H. V.; DA SILVA, R. F. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, p. 1-12, 2016. https://doi.org/10.1007/s10661-016-5409-x

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; CANTALICE, J. R. B.; DA SILVA, Y. J. A. B.; CRUZ, C. M. C. A. Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, p. 1-10, 2015a.

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; PISCOYA, V. C.; GUERRA, S. M. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river from a coastal zone of Brazil. **Environmental science and pollution research**, v. 22, p. 14755-14766, 2015b. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4670-9

SILVA PORTO, L. J. L., DE ALMEIDA, C. N., DE CARVALHO DEZOTTI, M. W., CORRÊA, J. A. M., FAIAL, K. D. C. F., & FAIAL, K. R. F. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara–Rio de Janeiro, Brasil**. Geochimica Brasiliensis**, v. 28, n. 2, p. 171-171, 2014. https://DOI:10.5327/Z0102-9800201400020006

SOUTO, R. D. M. G.; CORBI, J. J.; JACOBUCCI, G. B. Aquatic insects as bioindicators of heavy metals in sediments in Cerrado streams. **Limnetica**, v. 38, n. 2, p. 575-586, 2019. http://DOI:10.23818/limn.38.33

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

USEPA U.S. Environmental Protection Agency. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod Hyalella azteca and the midge Chironomus riparius. Chicago IL. EPA-905/R-96/008. 1997.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 195, p. 355-364, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051

VIEIRA, L. P. **Acumulação de nutrientes e metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas cultivadas com olerícolas no Agreste de Pernambuco**. 2011. 114 f. (Dissertação em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2011.

VU, C. T.; LIN, C.; SHERN, C. C.; YEH, G.; TRAN, H. T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. **Ecological indicators**, v. 82, p. 32-42, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.008

WANG, X.; DENG, C.; YIN, J.; TANG, X. Toxic heavy metal contamination assessment and speciation in sugarcane soil. In: IOP Conference Series: **Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2018. p. 042059. https://doi:10.1088/1755-1315/108/4/042059

WANG, H.; WANG, C. X.; WANG, Z. J. Speciations of heavy metals in surface sediment of Taihu Lake. **Environmental chemistry-beijing**, v. 21, n. 5, p. 435-441, 2002.

ZHAO, H.; LI, X.; WANG, X.; TIAN, D. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p. 203-210, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.012

# 4. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS DE LEITO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS E AGRÍCOLAS: TEOR TOTAL, FRACIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

## Resumo

As bacias hidrográficas, principalmente urbanas e agrícolas, são ambientalmente impactadas por diversos contaminantes provenientes das atividades que se realizam nessas áreas. Nesse sentido, o estudo do sedimento como indicador da contaminação de bacias hidrográficas vem sendo amplamente utilizado. Portanto, os objetivos do presente trabalho foram: (1) avaliar a concentração de EPTs em sedimento de leito das bacias dos rios Beberibe e Jaboatão; (2) avaliar o grau de contaminação das bacias supracitadas por meio do uso de índices de contaminação; (3) avaliar a distribuição dos metais dentro da matriz das partículas sólidas por meio do método de extração sequencial e (4) determinar as fontes de contaminação (naturais ou antropogênicas) mediante a análise de agrupamentos e correlações. Foram coletadas 10 e 9 amostras de sedimento de leito nas bacias dos rios Beberibe e Jaboatão, respectivamente, durante o alto e baixo regime de vazão. A amostra de referência de sedimento foi coletada na profundidade de 40cm na parte a montante da bacia. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2mm. A extração total de elementos foi realizada pelo método USEPA3052 e a determinação foi realizado em ICP-OES. No rio Beberibe, Mn e Zn foram superiores na primeira coleta, enquanto Cr, Cu, Ni e Pb foram superiores na segunda coleta que representa à época seca. O Cr e Cu apresentaram valores acima do nível de efeito provável (PEL), portanto representam risco à biota. Na bacia do rio Jaboatão, todos os elementos, exceto o Pb, foram superiores na primeira coleta, que representa à época de chuva. Na bacia, Cr e Pb representam risco à biota, por apresentar valores cima do PEL. Ambas as bacias apresentam fator de contaminação alto e fator de enriquecimento severo para Cu. A bacia do rio Beberibe apresenta risco ecológico qualificado como baixo, moderado e considerável, enquanto a bacia do rio Jaboatão apresenta apenas risco baixo. Na bacia do rio Beberibe o Ni e Mn representam maior risco ambiental por apresentar concentrações consideráveis na fração trocável. Na bacia do rio Jaboatão, o risco ambiental é gerado principalmente pelo Mn. No rio Beberibe, o Mn não presenta relação com os demais elementos enquanto que os demais metais de fontes antropogênicas. Na bacia do rio Jaboatão, Fe e Cr provêm de fontes naturais e Mn, Zn, Pb, Ni e Cu vêm de fontes antropogênicas.

Palavras-chave: Risco ecológico. Metais pesados. Índices de contaminação.

# 4. POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN BED SEDIMENTS OF URBAN AND AGRICULTURAL WATER BASINS: TOTAL CONTENT, FRACTIONATION AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT


## Abstract

Watersheds, especially urban and agricultural ones, are environmentally impacted by various contaminants from the activities that take place in these areas. In this sense, the study of sediment as an indicator of watershed contamination has been widely used. Therefore, the objectives of this study were: (1) to assess the concentration of PTEs in bed sediment from the Beberibe and Jaboatão river basins; (2) to assess the degree of contamination of the aforementioned basins using contamination indices; (3) to assess the distribution of metals within the solid particle matrix using the sequential extraction method and (4) to determine the sources of contamination (natural or anthropogenic) using cluster and correlation analysis. Ten and nine bed sediment samples were collected from the Beberibe and Jaboatão river basins, respectively, during the high and low water discharges. The reference sediment sample was collected at a depth of 40cm in the upstream part of the basin. The samples were air-dried and passed through 2mm sieves. Total element extraction was carried out using the USEPA3052 method and determination was carried out using ICP-OES. In the Beberibe River, Mn and Zn were higher in the first sampling, while Cr, Cu, Ni, and Pb were higher in the second sampling, which represents the dry season. Cr and Cu had values above the probable effect level (PEL) and therefore represent a risk to biota. In the Jaboatão river basin, all the elements, except for Pb, were higher in the first sampling, which represents the rainy season. In the basin, Cr and Pb represent a risk to biota, as their values are above the PEL. Both basins have a high contamination factor and a severe enrichment factor for Cu. The Beberibe River basin presents low, moderate, and considerable ecological risk, while the Jaboatão River basin presents only low risk. In the Beberibe River basin, Ni and Mn represent a greater environmental risk because they have considerable concentrations in the exchangeable fraction, the most unstable fraction. In the Jaboatão river basin, the environmental risk is generated mainly by Mn. In the Beberibe River, Mn derives from natural sources while the other metals derive from anthropogenic sources. In the Jaboatão river basin, Fe and Ni originate from natural sources and Mn, Zn, Pb, Cr, and Cu derive from come from anthropogenic sources.


Keywords: Ecological risk. Heavy metals. Contamination rates

## 4.1. Introdução

Os rios cumprem um conjunto de serviços humanos e ecológicos, seja mediante o transporte da água, ecoturismo e aquicultura ou porque representam hábitat de diversos organismos (ISLAM, 2021; ALI et al., 2022). No entanto, esses ambientes têm sido continuamente ameaçados por diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, dentre deles, os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como metais pesados (CAI et al., 2019; HOSSAIN et al., 2020; KAHAL et al., 2020; XIAO et al., 2019). Os EPTs representam uma ameaça ambiental para os organismos vivos dos ecossistemas aquáticos devido a sua elevada estabilidade no ambiente, não biodegradabilidade e biotoxicidade (ISLAM et al., 2018; KHAN et al., 2019; ISLAM, 2021; ZHANG et al., 2019). O problema vem se incrementando por causa do rápido desenvolvimento populacional que demanda mais insumos, mas também gera maior quantidade de material residual (LIN et al., 2016; XIA et al., 2018; ZHAO et al., 2017)

Existem diversas fontes de EPTs (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn), elas podem ser naturais, por exemplo, o intemperismo, o vento, a erosão, e erupções vulcânicas, mas também fontes derivadas das atividades antropogênicas realizadas no entorno dos corpos hídricos, com destaque para atividades industriais que podem gerar emissões e/ou descarte de materiais contaminantes (FAVARIN; MARINI, 2000). O crescimento não planejado das grandes cidades também induz ao despejo de grandes quantidades de resíduos domésticos não tratados adequadamente ou sem nenhum tratamento (ISLAM et al., 2015). Outra fonte antropogênica é gerada pela atividade agrícola mediante o uso intensivo de fertilizantes, corretivos e diversos defensivos agrícolas. (ALI et al, 2022; ZABIR et al., 2016; LIU et al., 2018; VAROL et al., 2020). A queima de combustíveis fósseis também pode dispersar liberar elementos como micronutrientes ao solo e parte destes podem ser aproveitados pelas plantas como Mn e Cu, mas também elementos traços não essenciais como o Cd (ALLOWAY, 1995).

Os sedimentos conectam unidades de paisagem em uma bacia hidrográfica (WOHL et al., 2018; HECKMANN et al., 2018), portanto, o transporte de contaminantes associados aos sedimentos (RODRIGUES et al., 2018), pode afetar as propriedades físicas e químicas da água (ALI et al., 2016; HE et al., 2019). Os metais também podem chegar a outros ambientes por meio da cadeia alimentar, incluindo a possibilidade de causar impactos leves e crônicos no corpo humano em baixas concentrações (ALI et al., 2019; ISLAM et al., 2017; LIAN et al., 2019). Nesse sentido, a qualidade do sedimento desempenha um papel fundamental na

identificação da contaminação de ambientes aquáticos em escala de bacia hidrográfica (VAROL, 2011; BHUYAN et al., 2017). Atualmente, existem diversas pesquisas que avaliam o sedimento para determinar o grau de contaminação que presentam os corpos hídricos (VAROL et al., 2011, ISLAM et al., 2015, KE et al., 2017; OMWENE et al., 2018; MAO et al., 2022; ALI et al., 2022).

Na atualidade, existem diversos métodos para avaliar a contaminação por EPTs em sedimentos (fator de contaminação, fator de enriquecimento e índice de carga polidora), métodos para avaliar o risco ecológico potenciai (PRI) e a comparação com as diretrizes de qualidade de sedimento. Esses métodos se baseiam na concentração total do metal no sedimento (DUNG et al., 2013; ISLAM et al., 2015; LU et al., 2017, XIAO et al., 2020). Por outro lado, o método da extração sequencial dos EPTs avalia a forma em que os elementos estão ligados às partículas, fornecendo informação sobre a mobilidade, biodisponibilidade ou toxidez do metal (SHUMAM, 1985; SILVEIRA et al., 2006). Esse método determina as concentrações do metal na fração trocável, fração redutível (liga aos óxidos), fração oxidável (ligada à matéria orgânica) e fração residual (ALLOWAY et al., 1995). Para que a estimativa do sedimento seja confiável, requer diversas amostras coletados em locais adequados. Nesse sentido, a estatística multivariada mediante a análise de componentes principais e a análise de correlação, são usados para auxiliar a interpretação dos dados (HABIB et al., 2020; SAHA et al., 2020; KUMAR et al., 2021).

As bacias hidrográficas dos rios Jaboatão e Beberibe se localizam no litoral pernambucano, no Nordeste do Brasil. O primeiro se caracteriza por apresentar extensas áreas cultivadas, principalmente por cana-de-açúcar, áreas de manguezal e áreas urbanas. A água do rio é utilizada principalmente como abastecimento público e de rego, no entanto, o rio também é utilizado como meio de descarte de efluentes domésticos e industriais (CPRH, 2017). Segundo Serafim e Jazin (2005) a falta de planejamento no desenvolvimento urbano em torno da bacia vem trazendo sua destruição sistemática. A bacia do rio Beberibe tem 79 km de extensão e encontra-se sob elevada influência antrópica pelo fato de ser uma bacia predominantemente urbana, já que atravessa os municípios Camaragibe, Recife, Olinda e Paulista. A água do rio é utilizada principalmente no abastecimento público principalmente, mas o rio também é usado para recepção de efluentes domésticos e industriais. Dentre as atividades industriais que afetam o rio, destacam-se a indústria de produção de alimentos, de bebidas, de metalurgia, de papel e de perfumes (CPRH, 2017). O rio também foi perdendo progressivamente a faixa de vegetação ripária que auxilia na mitigação dos processos

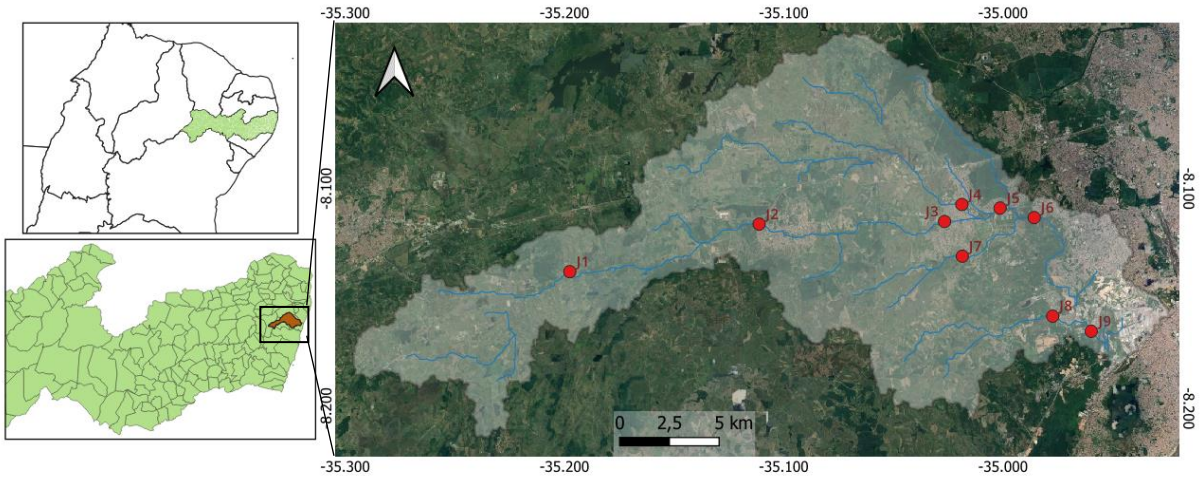
erosivos. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivos: (a) avaliar as concentrações totais de metais no sedimento de leito nas bacias dos rios Jaboatão e Beberibe e sua comparação com as diretrizes de qualidade de sedimento (DQS) e o potencial de risco ecológico (PRI) (b) avaliar o grau de contaminação do sedimento de leito das bacia dos bacias por meio dos índices de qualidade, (c) avaliar a distribuição dos metais dentro da matriz das partículas sólidas por meio do método de extração sequencial e (d) determinar as fontes de contaminação (naturais ou antropogênicas) mediante a análise de agrupamento e correções.

## 4.2. Material e métodos

### *4.2.1. Área de estudo*

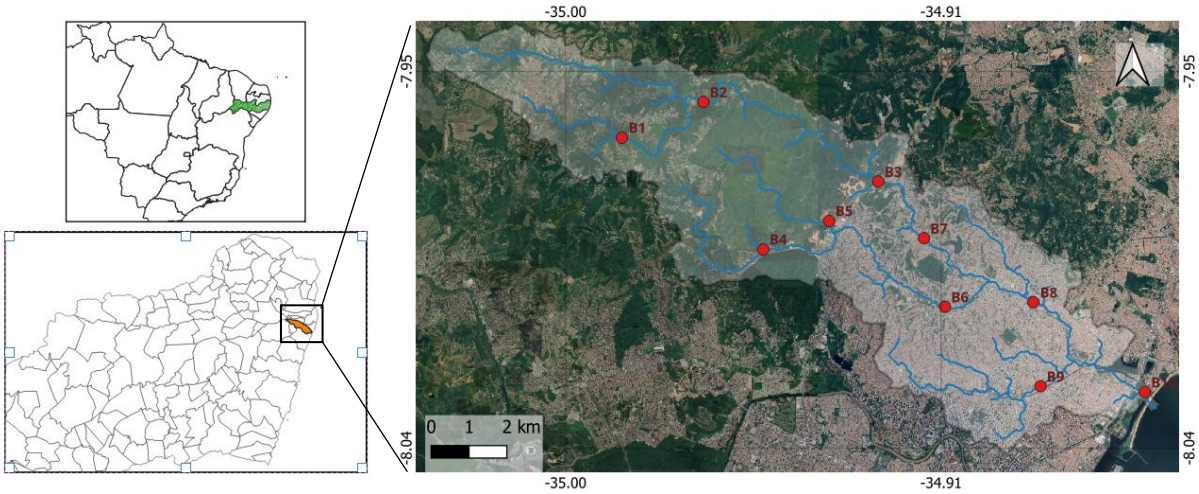
O estudo foi realizado em duas bacias litorâneas do estado de Pernambuco. A bacia hidrográfica do rio Jaboatão (Figura 1) pertence aos grupos de pequenos rios litorâneos - GL – 2, com uma extensão de ~413 km² de área de drenagem, entre as coordenadas 8°00’ e 8°14’ de latitude sul e 34°50’ e 35°15’ de longitude oeste e uma extensão de 75 km do curso d’água principal. Abrange os municípios de Cabo de Santo Agostinho (27 km²), Jaboatão dos Guararapes (225 km²), Moreno (98 km²), Recife (4 mm²), São Lorenço da Mata (46 km²) e Vitória de Santo Antão (42 km²) (DAVIDSON, 2008), sendo uma das bacias mais importantes do Grande Recife. A bacia situa-se numa área de predomínio do clima As’ (quente e úmido com chuvas de outono-inverno), com temperatura média anual em torno de 28 °C e precipitações anuais variando de 1000 a 2000 mm (PERH-PE, 2022).

**Figura 1 -** Localização da bacia do rio Jaboatão e os pontos de coleta



A bacia hidrográfica do rio Beberibe (Figura 2) está localizada nas latitudes 7º56’0” e 8º3’30” sul; longitudes 34º50’0” e 35º2’0” oeste e tem área de drenagem de aproximadamente 79 km$^2$. A nascente do rio encontra-se no município de São Lorenço da Mata, através da confluência dos rios Paca e Araçá. O curso d’água principal apresenta 19 km de extensão, tendo grande parte do curso do montante dentro de uma área semi-preservada. Atravessa os municípios de Camaragibe, Recife, Olinda e Paulista, constituindo-se uma bacia urbana, principalmente na área da jusante. Segundo o CPRH (2017), na época chuvosa (março – agosto) e seca (setembro – fevereiro), a bacia tem uma precipitação média histórica de 1500 mm e 421 mm, respectivamente, com temperatura média de 28 °C.

**Figura 2 -** Mapa de localização da bacia do rio Beberibe e dos pontos de coleta de sedimentos de leito




As duas bacias estão localizadas no litoral Pernambucano e apresentam materiais de origens similares. Esses materiais são provenientes das rochas cristalinas Pré-Cambrianas com rochas magmáticas, principalmente o granito, migmatitos e gnaisses, rochas ricas em quartzo e feldspato, além de biotita, hornblenda e outros minerais secundários (PERH-PE, 2022). Segundo a EMBRAPA (2006), as principais classes de solos presentes são: Neossolos, que representam 29,41% da área, Argissolos, com 26,75%, Planossolos, com 18,83%, os Latossolos, com 10,89% e os Luvissolos, que representam 9,86% e 4.3% dividido entre corpos d’água, Gleissolos, Cambissolos, Vertissolos, Espodossolos, áreas urbanas, solos de mangue e Nitossolos.

### *4.1.1. Coleta do material de sedimento e solo*

Os pontos coletados foram escolhidos com base nas atividades representativas nas áreas de interesse em cada bacia hidrográfica (Tabela1). Assim, foram estabelecidos 9 e 10 locais de amostragem paras as bacias do rio Jaboatão e Beberibe respetivamente (Figura 3 b, c).

**Tabela 1** - Localização dos pontos de coleta das bacias dos rios Beberibe e Jaboatão.

| PONTO | CORDENADAS | | MUNICIPIO |
|---|---|---|---|
| | Latitude | Longitude | |
| | | **BEBERIBE** | |
| B1 | -7,965940 | -34,986504 | Camaragibe |
| B2 | -7,957360 | -34,966943 | Recife |
| B3 | -7,976394 | -34,925029 | Recife |
| B4 | -7,992640 | -34,952616 | Recife |
| B5 | -7,985823 | -34,936815 | Recife |
| B6 | -8,006329 | -34,909050 | Recife |
| B7 | -7,989932 | -34,914079 | Olinda |
| B8 | -8,005232 | -34,887860 | Olinda |
| B9 | -8,025325 | -34,886130 | Recife |
| B10 | -8,026709 | -34,861128 | Olinda |
| | | **JABOATÃO** | |
| I1 | -8,137659 | -35,197735 | Moreno |
| I2 | -8,116037 | -35,111354 | Moreno |
| I3 | -8,114842 | -35,026762 | Jaboatão dos Guararapes |
| I4 | -8,107090 | -35,018859 | Jaboatão dos Guararapes |
| I5 | -8,108699 | -35,001426 | Jaboatão dos Guararapes |
| I6 | -8,113043 | -34,985832 | Jaboatão dos Guararapes |
| I7 | -8,130615 | -35,018647 | Jaboatão dos Guararapes |
| I8 | -8,157920 | -34,977407 | Jaboatão dos Guararapes |
| I9 | -8,164772 | -34,959819 | Jaboatão dos Guararapes |

As amostras de sedimentos foram coletadas na profundidade de 0 até 10 cm no leito dos rios. As amostras coletadas foram colocadas em sacos de polietileno e transportados até um ambiente de secagem. Em cada ponto de amostragem foram feitas duas coletas, sendo a primeira na época úmida (julho 2021) e a segunda nos meses de março (Beberibe) e junho (Jaboatão) de 2022.

**Figura 3** - Pontos de coleta a montante e a jusantes das bacias dos rios Jaboatão (a e b) e Beberibe (c e d).

Para as amostras de referência, foram estabelecidos dois pontos de coleta no primeiro terço de cada bacia com mínima interferência antrópica. A coleta foi realizada com a ajuda de um trado até profundidades de 40 cm nas bacias Beberibe e Jaboatão, respectivamente (figura 4). Posteriormente, as amostras foram separadas a cada 10 cm, fazendo um total de 8 e 10 amostras respectivamente. Essa coleta foi realizada apenas uma vez.

**Figura 4** - Coleta de amostra de referência de sedimento de fundo.

### *4.1.2. Análise física e química*

#### *4.1.2.1. Determinação do carbono orgânico total*

Para a análise de carbono orgânico total, aproximadamente 2 g de amostra (2mm) de sedimento foram maceradas e passadas em peneira de 80 mesh. 0,5 g de amostra foram colocadas em Erlenmeyer de 250 ml e adicionada 10 ml de dicromato de potássio. Posteriormente, foram colocadas na chapa até 150 °C durante 5 minutos. Em seguida, foi adicionado 80 ml de água destilada, 2 ml de ácido fosfóricos e 3 gotas do indicador ferroin. Finalmente as amostras foram tituladas com a solução de sulfato ferroso 0,1 mol $L^{-1}$ (DONAGEMA et al., 2011)

#### *4.1.2.2. Análise de elementos potencialmente tóxicos.*

A extração total dos metais pesados foi realizada segundo o método USEPA 3052 (USEPA, 1997). Para isso, 0,5g de amostra foram colocados em beckers de teflon e deixadas em overnight por 8 horas com 5 mL de ácido fluorídrico (HF). Posteriormente foram adicionados 5 ml de ácido nítrico ($HNO_3$) concentrado e 3 ml de ácido perclórico ($HClO_4$) concentrado. As amostras foram aquecidas a ~180 °C por 3 – 4 horas e depois foi adicionado 5 mL de ácido clorídrico (HCl) e água ultrapura. Por fim, os extratos foram filtrados com papel filtro qualitativo em balões e completados a 25 mL. A determinação do Pb, Zn, Cu,

Ni, Cr, Fe e Mn) foi realizado por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. O controle de qualidade das análises será realizado com amostra certificada: SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace elemento concentrations), certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002).

### *4.1.3. Extração sequencial dos metais*

Duas amostras com elevados teores dos metais pesados foram selecionados para a análise de extração sequencial em duplicata, seguindo o método BCR proposto pela European Community Bureau of Reference. A seguir o protocolo analítico utilizado:

- Fração 1- extração da fração trocável e/ou ligada a carbonatos: para isso, foram pesadas 1,0 g de amostra de sedimento e acondicionadas em tubos de centrifuga de 50,0 mL. Posteriormente foi adicionado 20 mL de ácido acético 0.11 mol $L^{-1}$ e agitados por 16h a 90 rpm. Em seguida foram centrifugados a 5000 rpm por 10 minutos. A solução sobrenadante foi retirada e reservada em tubos falcom de 50 mL. O resíduo dentro do tubo foi lavado com 10 mL de água ultrapura, agitado novamente por 15 minutos a 30 rpm e posteriormente levados a centrifugação por 20 minutos a 3000 rpm. O segundo sobrenadante desta fração foi descartado.
- Fração 2 – extração da fração redutível (ligada a óxidos): no substrato da fração anterior foi adicionado 20 mL de solução de cloreto de hidroxilamina 0,5 mol $L^{-1}$ e seguindo os passos da fração 1, as amostras foram agitadas e centrifugadas, a solução sobrenadante novamente foi reservado em tubo falcom de 50 mL. O substrato também foi tratado da mesma forma que na etapa anterior.
- Fração 3 – extração da fração oxidável (ligado a matéria orgânica): ao resíduo da fração 2 foi adicionado 5 mL de solução de peróxido de hidrogênio 8,8 mol $L^{-1}$. A solução foi colocada em tubo parcialmente coberto por uma hora e com agitação ocasional. Posteriormente, para o processo de digestão, o tubo de amostra foi colocado em banho maria a 85°C por 1 hora, com agitação ocasional. Outros 5 mL da solução foram adicionados e colocados novamente em banho maria a 85°C até a evaporação total. Depois o esfriamento a temperatura ambiente, foi adicionado 25 mL de acetato de amônia 1 mol $L^{-1}$ com pH 2 ajustado. Em seguida, foi realizada a agitação e

centrifugação como foi descrito na fração 1 e 2. O sobrenadante foi colocado em tubo de 50 mL.

- Fração 4 – residual: o resíduo da fração anterior foi transferido para uma célula de teflon e adicionado uma mistura de ácido nítrico/ácido fluorídrico na relação 3:1 e levado ao aquecimento, finalmente as amostras foram filtradas com papel filtro.

Os teores de EPTs nos extratos da extração sequencial foram determinados em espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP–OES Perkin Elmer 7000 DV). Esta análise foi realizada em triplicata.

### *4.1.4. Índices geoquímicos*

O *Fator de Contaminação (FC*) foi calculado pela razão da concentração de cada metal no sedimento pela concentração natural (background) (concentração em sedimentos não contaminados) segundo a equação abaixo (QINGJIE et al., 2008):

$$\mathrm{FC} = \frac{C_{metal}}{C_{background}}$$

A interpretação foi feita como sugerido por Hakanson (1980), onde: FC < 1 indica baixa contaminação; 1 < FC <3 contaminação moderada; 3 < FC <6 contaminação considerável; e FC > 6 contaminação muito alta.

O *fator de enriquecimento (FE*) é uma ferramenta usada na determinação do grau de poluição antropogênica por metais e foi calculado usando o relacionamento abaixo (SUCHAROVÀ et al., 2012):

$$\mathrm{FE} = \frac{(C_{metal}/C_{Fe})amostra}{(C_{metal}/C_{Fe})backgrond}$$

O Fe foi utilizado como elemento de referência ou elemento conservador para a normalização geoquímica devido a três características: (1) está associado a superfícies finas sólidas; (2) sua geoquímica é semelhante a de muitos elementos traços e (3) sua concentração natural tende a ser uniforme (supõe-se que não tenha entrada antropogênica

e seja pouco ou não afetado pelo intemperismo) (BHUIYAN et al., 2011, DUODU et al., 2016).

Valores de FE foram interpretados como sugerido por Sakan et al. (2009), onde:

FE <1 nenhum enriquecimento; < 3 baixos enriquecimento; 3-5 enriquecimento moderado; 5-10 enriquecimento moderadamente severo; 10-25 enriquecimento grave; 25-50 enriquecimento muito grave; e > 50 enriquecimento extremamente grave.

O *índice de carga poluidora (PLI)* fornece um meio simples e comparativo para avaliar o nível de poluição por metais pesados, sendo calculado como a enésima raiz do produto do CF (SURESH et al., 2012):

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times ... \times CF_n)^{1/n}$$

Quando PLI > 1, indica que existe poluição; caso contrário, se PLI <1, indica que não há poluição por metais (TOMLINSON et al., 1980).

### *4.1.5. Potencial de Risco Ecológico (PRE)*

O PRE proposto por Hakanson, (1980) é um método que avalia o grau em que os metais pesados poluem o sedimento. Este método envolve a avaliação do estado de poluição e os efeitos toxicológicos associados, para determinar um nível de índice representativo (ALI et al., 2022), por tanto, leva em consideração o fator de contaminação dos elementos ($C_f^i$), seus potenciais fatores de risco ecológico ($E_f^i$) e os fatores de resposta tóxica sedimentológica ($T_f^i$), é calculado como:

$$PRE = \sum_{i=1}^{n} E_f^i$$

Onde:

PRE: Potencial de risco ecológico

$E_f^i = C_f^i \; x \; T_f^i$; fator de risco ecológico potencial para o metal

$$C_f^i = \frac{C_{metal}}{C_{fundo}}; fator\ de\ contaminação\ (FC)$$

$$T_f^i = fator\ de\ tocicidade\ biológica:$$

$$Cd = 30, Cr = 2, Cu = Pb = Ni = 5, Zn = 1$$

PRE < 110: risco baixo; 110 ≤ PRE < 200: risco moderado; 200 ≤ PRE < 400: risco considerável; > 400: risco severo.

#### *4.1.6. Diretriz de qualidade de sedimento*

Para avaliar a qualidade do sedimento, em relação aos metais, foram utilizados, para fins comparativos, Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (GQS), proposto pela CCME (1995) e adaptado pela legislação brasileira mediante a resolução CONAMA 454/12, que determina o Nível de efeito limiar (TEL) e o nível de efeito provável (PEL).

#### *4.1.7. Análise estatística*

Os resultados analíticos foram avaliados por meio de procedimentos estatísticos univariados e multivariados. Para os métodos univariados foram utilizadas a estatística descritiva (média, máximo, mínimo e desvio padrão). A análise de agrupamentos (AG) (técnica multivariada) foi utilizada para avaliar a similaridade/dissimilaridade entre as amostras de sedimentos no que diz respeito os teores de elementos potencialmente tóxicos. A relação entre as variáveis foi avaliada por meio do coeficiente de Spearman com significância estatística fixada em $p < 0,05$ e $p < 0,01$. Na AG foi utilizado o método de Ward e a distância Euclidiana como medida de similaridade.

### 4.3. Resultados e discussão

#### *4.3.1. Concentrações dos EPTs no sedimento de fundo e comparação com as diretrizes de qualidade do sedimento*

A média das concentrações totais de EPTs nas duas bacias são apresentadas nas tabelas 2 e 3. As concentrações médias de Cr, Cu e Zn foram superiores na bacia do rio Beberibe, enquanto, os metais Mn, Ni e Pb foram superiores na bacia do rio Jaboatão, em ambas as épocas de coleta, com a seguinte ordem: Mn > Zn > Cr > Cu > Pb > Ni, em ambas as bacias e épocas de coleta. Quando comparado com outras regiões, as concentrações médias de Cr e Pb

foram inferiores aos encontrados em sedimentos de leito no rio Bangshi – Bangladesh (RAHMAN et al., 2014), com teores de 98 mg $kg^{-1}$ e 60 mg $kg^{-1}$, respectivamente.

Na bacia do rio Beberibe (tabela 2), as concentrações médias de Mn e Zn foram superiores na primeira coleta (época úmida), enquanto, Cr, Cu, Ni e Pb foram superiores na segunda coleta (época de seca). É um resultado esperado devido ao menor fluxo de água durante esses meses, o que pode favorecer o acúmulo de metais no sedimento (ISLAM et al., 2015; ALI et al., 2016). Entre a primeira e a segunda coleta, as concentrações médias de Mn e Zn diminuíram 12 e 19%, respectivamente. As maiores concentrações para a maioria dos metais foram encontradas nos pontos B7 a B10 devido ao fato de estarem localizadas nos municípios de Recife e Olinda, ou seja, áreas densamente urbanizadas. Portanto, o rio recebe consideráveis quantidades de esgoto, e outros materiais de descarte (lixo), que em alguns pontos se acumulam até formar colchões de lixo flutuantes.

**Tabela 2 -** Concentrações totais de metais (mg $kg^{-1}$) no sedimento de fundo e porcentagem de matéria orgânica da bacia do rio Beberibe

| Ponto | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Zn | MO(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Época úmida** | | | | | | |
| B1 | 71,95 | 32,10 | 231,35 | 9,8 | 13,90 | 90,10 | 3,46 |
| B2 | 54,40 | 27,25 | 106,90 | 5,25 | 17,30 | 54,70 | 19,70 |
| B3 | 74,60 | 16,75 | 240,80 | 4,5 | 15,85 | 38,40 | 0,31 |
| B4 | 51,60 | 33,80 | 175,55 | 10,9 | 23,45 | 76,45 | 0,32 |
| B5 | 101,70 | 21,15 | 84,60 | <LD | 37,45 | 26,35 | 2,71 |
| B6 | 59,80 | 110,65 | 203,80 | 12,15 | 34,40 | 199,70 | 0,27 |
| B7 | 63,45 | 61,40 | 193,35 | 13,85 | 32,15 | 145,05 | 0,73 |
| B8 | 72,15 | 58,00 | 172,15 | 17,4 | 39,10 | 177,10 | 2,01 |
| B9 | 62,65 | 218,20 | 199,35 | 18,3 | 53,60 | 337,95 | 2,55 |
| B10 | 83,70 | 107,65 | 146,35 | 18,8 | 53,00 | 360,60 | 7,28 |
| **Méd** | **69,6** | **68,70** | **175,42** | **11,10** | **32,02** | **150,64** | **3,93** |
| SD | 14,15 | 59,19 | 47,86 | 6,02 | 13,68 | 113,46 | 5,63 |
| **Comparação com as Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS)** | | | | | | | |
| **A>TEL** | 10 | 5 | nd | 2 | 4 | 5 | -- |
| **A>PEL** | 1 | 1 | nd | 0 | 0 | 2 | -- |
| | **Época seca** | | | | | | |
| B1 | 69,05 | 30,90 | 220,15 | 13,75 | 14,65 | 91,25 | 2,55 |
| B2 | 70,40 | 21,50 | 127,55 | 15,25 | 19,80 | 38,80 | 2,93 |
| B3 | 98,95 | 24,65 | 217,20 | 9,7 | 30,25 | 44,40 | 0,33 |
| B4 | 61,65 | 32,15 | 126,55 | 8,8 | 25,15 | 71,15 | 0,55 |
| B5 | 106,80 | 24,60 | 74,15 | 9 | 40,00 | 28,05 | 3,44 |
| B6 | 59,90 | 86,00 | 69,35 | 13,8 | 32,15 | 171,45 | 0,31 |
| B7 | 68,05 | 45,60 | 159,85 | 15,25 | 30,50 | 123,75 | 1,50 |
| B8 | 69,70 | 61,00 | 164,75 | 17,2 | 38,30 | 180,70 | 2,62 |
| B9 | 63,95 | 332,15 | 253,15 | 15,8 | 54,75 | 243,65 | 1,44 |
| B10 | 73,20 | 91,50 | 124,05 | 22,25 | 39,75 | 225,65 | 12,34 |
| **Méd** | **74,17** | **75,01** | **153,66** | **14,08** | **32,53** | **121,89** | **2,80** |
| SD | 14,97 | 89,05 | 58,62 | 3,94 | 10,87 | 75,32 | 3,35 |
| **Comparação com as Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS)** | | | | | | | |
| **TEL** | 37,3 | 35,7 | nd | 18 | 35 | 123 | -- |
| **PEL** | 90 | 197 | nd | 35,9 | 91,3 | 315 | -- |
| **A>TEL** | 10 | 5 | nd | 1 | 4 | 5 | -- |
| **A>PEL** | 2 | 1 | nd | 0 | 0 | 0 | -- |

A: Número de amostras, TEL: Nível de efeito limiar, PEL: nível de efeito provável, DQS: diretrizes de Qualidade de sedimento, Méd: Média, LD: limite de detecção, nd: não determinado

Em ambos períodos de coleta, o ponto B10 apresentou elevadas concentrações de matéria orgânica (MO). Esse ponto se localiza no exutório da bacia, portanto, o sedimento acumula contaminantes advindos dos diversos locais de trajeto do rio. O esgoto apresenta elevadas quantidades de compostos orgânicos no ponto B10, assim elevados teores de MO no sedimento pode indicar a presença de esgoto no rio. No ponto B2 a montante, foi encontrado o maior valor de MO, resultado esperado devido a sua localização dentro de uma área protegida, com vegetação densa, portanto, o rio recebe elevada quantidade de material vegetal que fica acumulado em decorrência do baixo fluxo hídrico.

Na bacia do rio Jaboatão (tabela 3), as concentrações médias dos metais estudados foram superiores na primeira coleta, época úmida, com exceção do Pb. Resultado que poderia ser atribuído às chuvas intensas no litoral pernambucano no mês de maio de 2022, com precipitação acumulada perto de 700 mm (APAC) apenas nesse mês. As fortes chuvas deslocaram grandes quantidades de sedimento de leito acumulado, assim como materiais nas bordas dos rios (banco de canal), levando a diminuição das concentrações médias de Cr, Cu, Mn, Ni e Zn foram 9%, 22%, 10%, 14% e 28%, respectivamente.

As concentrações de Cr, Ni e Pb no ponto J8 representam a maior quantidade de metais com teores mais elevados, o ponto se localiza em Muribeca - município de Jaboatão, perto da empresa “Ecopesa ambiental”, especializada no tratamento de lodo de esgoto e ao gerenciamento de resíduos. O ponto também apresentou elevada concentração de MO (8,25%). O Ponto J1, em ambas épocas de coleta, apresenta elevados teores de Mn e baixos teores de MO (< 1%), resultados que poderiam ser explicados por sua localização em uma área de agricultura intensiva de cana-de-açúcar com longo período de cultivo, em consequência, anualmente são utilizadas grandes quantidades de produtos agrícolas, com a finalidade de manter ou incrementar o rendimento. Mello e Alleoni (2009) mencionam que alguns fertilizantes, corretivos e defensivos agrícolas podem conter impurezas com metais pesados, como Mn e Zn na sua composição. Da mesma maneira, Gimeno-García; Andreu e Boluda (1996) observaram incrementos consideráveis de Mn, Zn e Pb no solo pela aplicação de fertilizante fosfatado. As concentrações de Mn (283.4 mg $kg^{-1}$) encontradas foram maiores aos encontrados em amostras de sedimento, em uma área com cultivo de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (SOUTO; CORBI; JACOBUCCI, 2019). Quanto ao Zn, as concentrações aumentaram no sentido montante-jusante, em ambas as bacias, resultado esperado devido à elevada mobilidade do metal (NORDBERG, 2001).

**Tabela 3 -** Concentrações totais de metais (mg $kg^{-1}$) no sedimento de fundo e porcentagem de matéria orgânica da bacia do rio Jaboatão

| Ponto | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Zn | MO(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Julho 2021** | | | | | | |
| J1 | 48,45 | 28,70 | 1571,50 | 14 | 25,25 | 57,95 | 0,44 |
| J2 | 18,10 | 18,35 | 238,50 | 9,85 | 16,35 | 31,20 | 0,34 |
| J3 | 52,70 | 37,83 | 344,08 | 17,28 | 29,83 | 101,10 | 1,58 |
| J4 | 69,15 | 65,65 | 264,15 | 25,05 | 12,05 | 139,30 | 4,20 |
| J5 | 55,15 | 88,45 | 299,70 | 19,4 | 38,15 | 125,20 | 0,26 |
| J6 | 71,65 | 74,80 | 365,80 | 22,8 | 38,25 | 188,30 | 0,88 |
| J7 | 44,45 | 39,50 | 407,60 | 11,35 | 40,25 | 94,35 | 1,05 |
| J8 | 136,55 | 57,75 | 249,65 | 33,8 | 56,30 | 97,40 | 4,44 |
| J9 | 52,20 | 55,90 | 201,85 | 13,35 | 29,05 | 231,85 | 8,25 |
| **Méd** | **60,93** | **51,88** | **438,09** | **18,54** | **31,72** | **118,52** | **2,38** |
| SD | 30,44 | 21,38 | 405,54 | 7,23 | 12,63 | 58,52 | 2,56 |
| **Comparação com as Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS)** | | | | | | | |
| **A>TEL** | 8 | 7 | nd | 5 | 4 | 4 | -- |
| **A>PEL** | 1 | 0 | nd | 0 | 0 | 0 | -- |
| | **Junho 2022** | | | | | | |
| J1 | 22,90 | 14,80 | 491,90 | 9,45 | 23,55 | 26,00 | 0,67 |
| J2 | 45,70 | 26,10 | 526,50 | 15,63 | 167,98 | 90,08 | 1,54 |
| J3 | 46,60 | 31,70 | 436,35 | 13,4 | 31,40 | 83,55 | 1,92 |
| J4 | 45,30 | 33,60 | 325,40 | 14,45 | 29,75 | 70,55 | 0,40 |
| J5 | 53,30 | 52,75 | 357,90 | 14,85 | 50,75 | 102,90 | 0,77 |
| J6 | 46,25 | 32,15 | 353,80 | 12,55 | 37,60 | 60,30 | 0,39 |
| J7 | 47,70 | 79,40 | 591,00 | 18,65 | 45,90 | 117,55 | 0,53 |
| J8 | 139,40 | 60,55 | 249,10 | 30,8 | 56,05 | 103,25 | 3,31 |
| J9 | 56,10 | 35,35 | 210,45 | 13,7 | 39,55 | 111,15 | 2,27 |
| **Méd** | **55,92** | **40,71** | **393,60** | **15,94** | **53,61** | **85,04** | **1,3** |
| SD | 30,79 | 18,72 | 120,21 | 5,74 | 41,60 | 27,33 | 1,0 |
| **Comparação com as Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS)** | | | | | | | |
| **A>TEL** | 8 | 3 | nd | 2 | 6 | 0 | -- |
| **A>PEL** | 1 | 0 | nd | 0 | 1 | 0 | -- |

A: Número de amostras, TEL: Nível de efeito limiar, PEL: nível de efeito provável, DQS: diretrizes de Qualidade de sedimento, Méd: Média, LD: limite de detecção, nd: não determinado

Quanto à comparação das concentrações totais com as DQS, na bacia do rio Beberibe (tabela 1), todos os metais estudados apresentaram valores superiores ao TEL. Em ambas as épocas de coleta e em 100% das amostras o Cr superou o nível de efeito limiar (TEL), enquanto que, Cu, Mn, Pb e Zn superaram este limite em 50%, 20%, 40% e 50% das amostras, respectivamente, exceto para o Ni, que na segunda coleta, apenas 10% das amostras

superaram o TEL. Por outro lado, na primeira coleta, o Cr e o Cu superaram o nível de efeito provável (PEL) em apenas uma amostra, enquanto o Zn superou este valor em 20% das amostras. Na segunda coleta, o Cr e Cu superaram o PEL em 20% e 10% das amostras, respectivamente. Com estes resultados pode-se concluir que apenas Cr, Cu e Zn apresentaram concentrações prejudiciais para os organismos que habitam no sedimento de fundo.

Na bacia do rio Jaboatão (tabela 2), a comparação com as DQS mostrou que em ambas as épocas de coleta o Cr superou o TEL na maioria das amostras, enquanto que, em apenas uma amostra superou o PEL (ponto J8). Na segunda coleta, o Pb também superou o PEL em uma amostra (ponto J2). Portanto, na bacia do Jaboatão o Cr e Pb são os metais mais prejudiciais à vida aquática. O Pb em sedimento da jusante também representou o elemento mais prejudicial na bacia do rio Ipojuca, onde o 75% das amostras superaram o PEL para est metal (SILVA et al., 2019). Ambos, o TEL e PEL, não discriminam entre as fontes naturais e antropogênicas de EPTs, por outro lado os valores foram estabelecidos para as condições Canadense, portanto, é essencial estabelecer valores para as condições locais (LONG et al., 2006) ou desenvolver DQS específicas para o local (DECKERE et al., 2011).

### *4.3.2. Avaliação do grau de contaminação no sedimento de fundo*

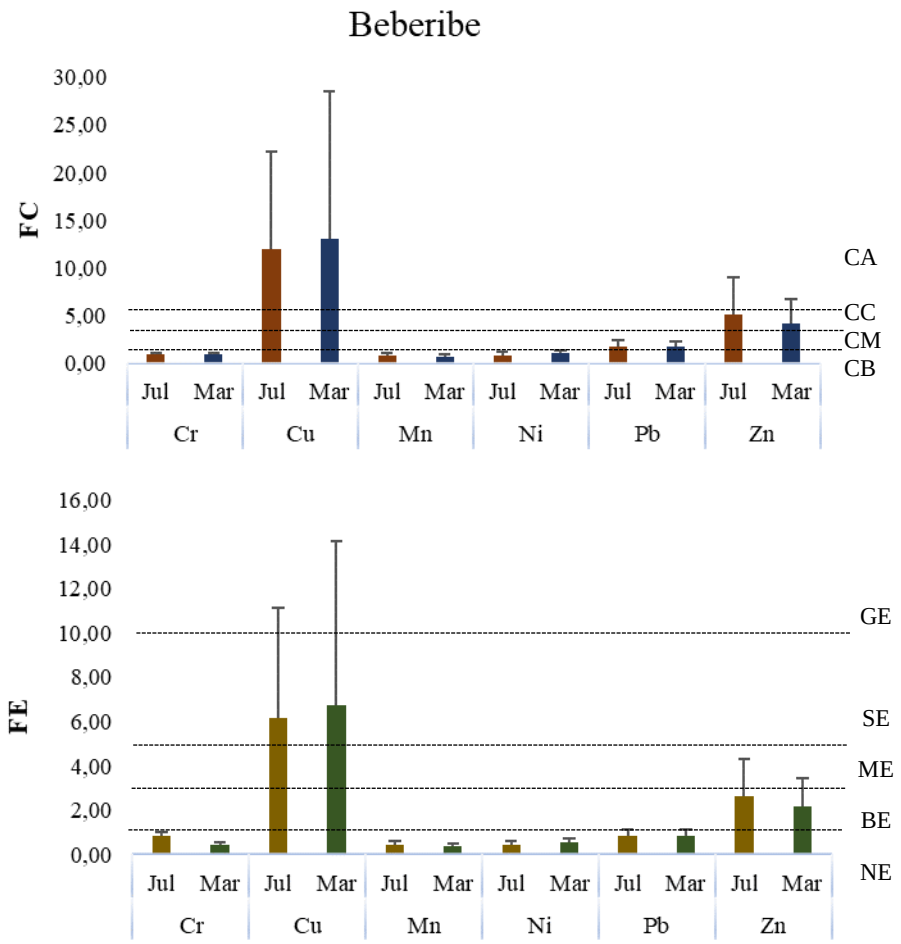
Os valores médios do FC e FE no sedimento de leito na bacia do rio Beberibe encontram-se na figura 4. Os resultados em ambas as etapas coletadas apresentam tendências parecidas. O FC médio seguiu a ordem: Cu (11,95) > Zn (5,14) > Pb (1,66) > Cr (0,84) > Mn (0,77) > Ni (0,77) na primeira coleta e Cu (13,04) > Zn (4,16) > Pb (1,61) > Ni (0,98) > Cr (0,89) > Mn (0,67) na segunda coleta. Na interpretação dos resultados proposto por Hakanson (1980), os metais Cr, Mn e Ni denotam contaminação baixa, o Pb contaminação moderada, Zn contaminação considerável e Cu contaminação muito alta. Importante ressaltar que 50% das amostras obtiveram FC acima de 6 (amostras localizadas principalmente a jusante). Resultado similar foi encontrado no sedimento de leito da bacia do rio Tigre (VAROL, 2011). Os autores observaram o maior valor de FC para Cu, enquanto Silva et al. (2017) determinaram contaminação moderada por esse metal. Os autores atribuíram os resultados às descargas de águas residuais domésticas e industriais.

Quanto ao Fator de enriquecimento (FE), ambas bacias tiveram a mesma tendência encontrada na determinação do FC. Assim o FE segue a ordem decrescente Cu (6,14) > Zn (2,60) > Pb (0,83) > Cr (0,43) > Mn (0,43) > Ni (0,40) na primeira coleta e Cu (6,73) > Zn (2,18) > Pb (0,86) > Ni (0,52) > Cr (0,46) > Mn (0,36). Cromo, Mn, Ni e Pb não apresentam

enriquecimento, enquanto Zn tem baixo enriquecimento e o Cu enriquecimento moderadamente severo. Em relação ao Cu, 30 % das amostras apresentam enriquecimento moderado, enquanto, 50 % e 40 % das amostras coletadas na época úmida e seca, respectivamente, apresentaram enriquecimento moderadamente severo. Silva et al. (2017) também encontraram enriquecimento moderadamente severo para este metal e para Zn e Ni em sedimentos de leito na jusante na bacia do rio Ipojuca. No sedimento do rio Bhairab, foram observados enriquecimento muito grave de Cr e Pb durante a época de chuva e enriquecimento extremadamente alta na época seca (ALI et al., 2020). Embora o 80% das amostras tenham apresentado concentrações totais de Mn acima dos valores naturais para Pernambuco (160,1mg $kg^{-1}$; BIONDI et al., 2011), estes representam baixa contaminação, portanto o FE pode ser uma boa ferramenta para distinguir as fontes naturais das antropogênicas (MORILLO et al., 2004).

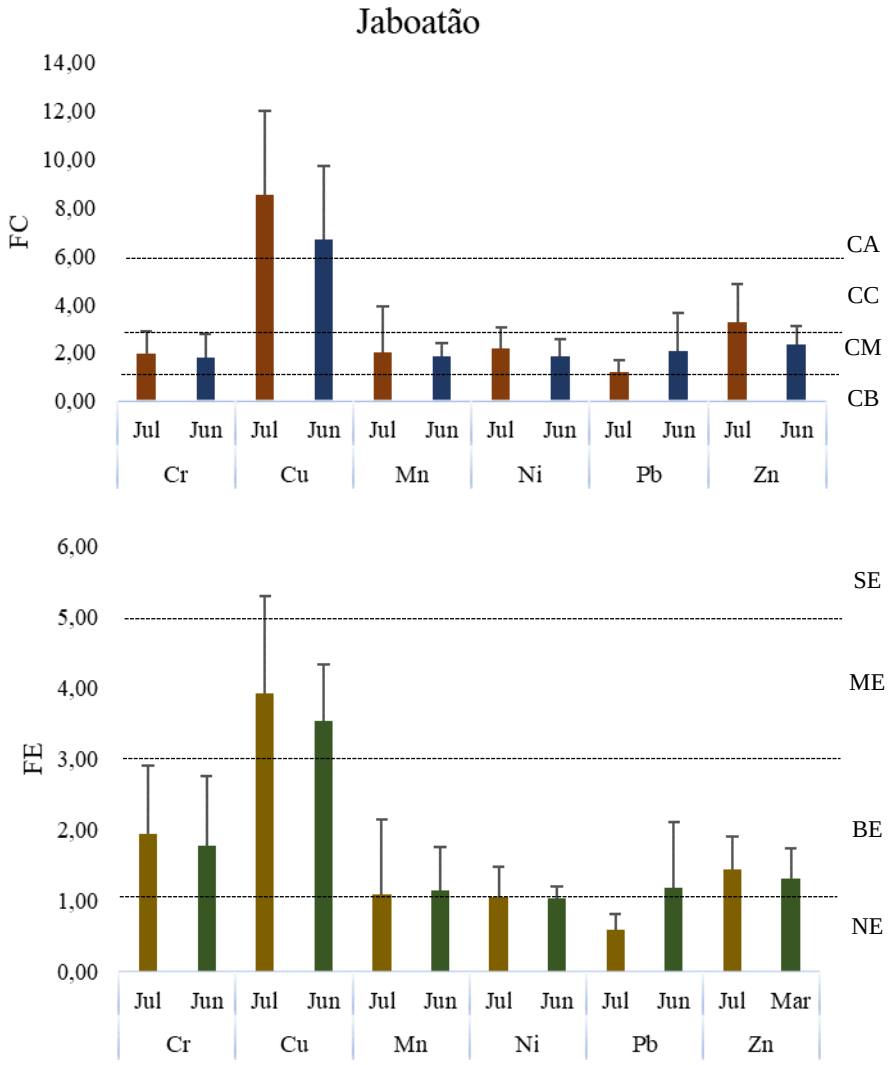
Em relação à bacia do rio Jaboatão, os valores médios de FC dos metais estudados indicaram algum tipo de contaminação (Figura 6). Assim, Cr, Mn, Ni e Pb denotaram contaminação moderada em ambas as épocas de coleta, enquanto o Zn apresentou contaminação moderada apenas na primeira coleta. Novamente, o Cu apresentou contaminação muito alta em ambas as coletas, assim, 78% das amostras da primeira coleta e 33% da segunda coleta tiveram FC > 6. Em ambos os casos, estes valores se concentraram no terço médio da bacia, parte que atravessa diversas zonas urbanas, demostrando mais uma vez que este metal vem sendo incorporado por fontes antrópicas.

**Figura 5 -** Variação temporal do Fator de contaminação + SD e Fator de Enriquecimento + SD na bacia do rio Beberibe na época úmida de 2021 e seca de 2022.




CA: Contaminação muito alta, CC: contaminação considerável, CM: contaminação moderada, CB: contaminação baixa, GE: Enriquecimento grave, SE: Enriquecimento moderadamente severo, ME: Enriquecimento moderado, BE: Enriquecimento baixo, NE: Nenhum enriquecimento

**Figura 6 -** Variação temporal do Fator de contaminação + SD e Fator de Enriquecimento + SD na bacia do rio Jaboatão na época úmida de 2021 e seca de 2022.

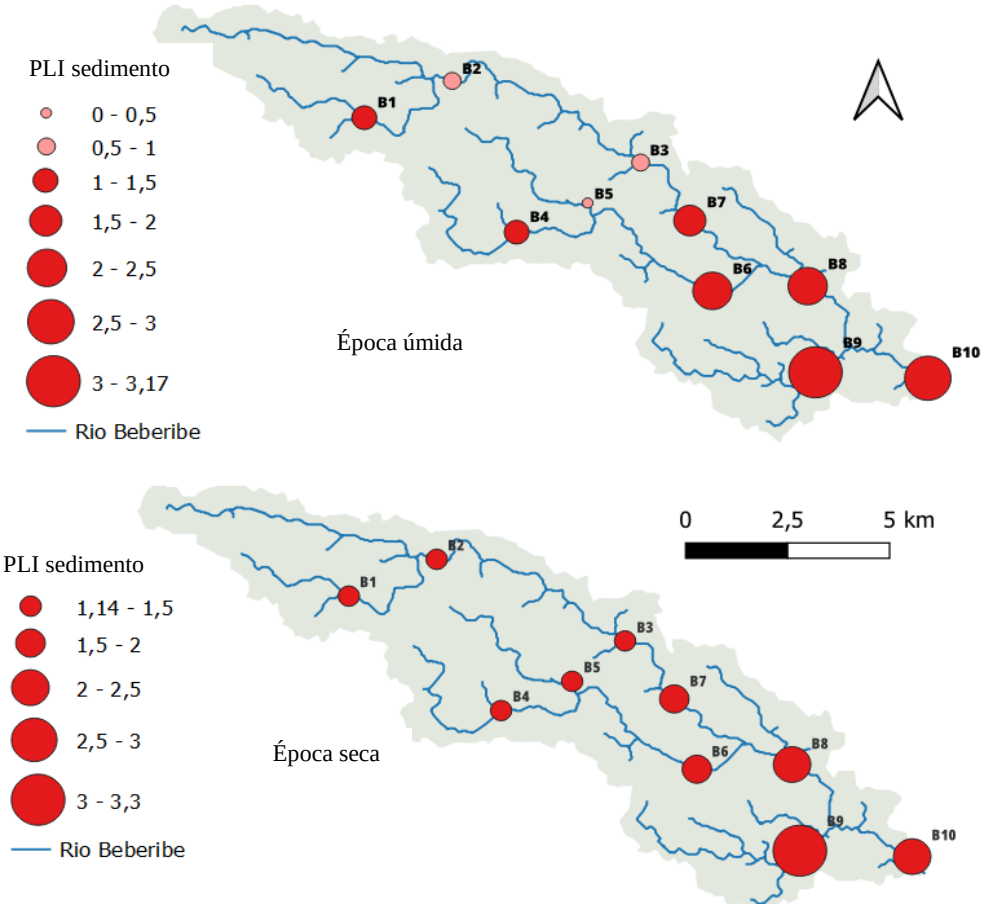



CA: Contaminação muito alta, CC: contaminação considerável, CM: contaminação moderada, CB: contaminação baixa, GE: Enriquecimento grave, SE: Enriquecimento moderadamente severo, ME: Enriquecimento moderado, BE: Enriquecimento baixo, NE: Nenhum enriquecimento

Em relação ao FE, observa-se que apenas o Pb não apresenta nenhum enriquecimento na primeira coleta, enquanto o Cr, Mn, Ni, Pb (segunda coleta) e Zn apresentaram enriquecimento baixo. Ao contrário da bacia do rio Beberibe, o Cu não apresentou enriquecimento severo, mas sim moderado (55% das amostras) em ambas as coletas.

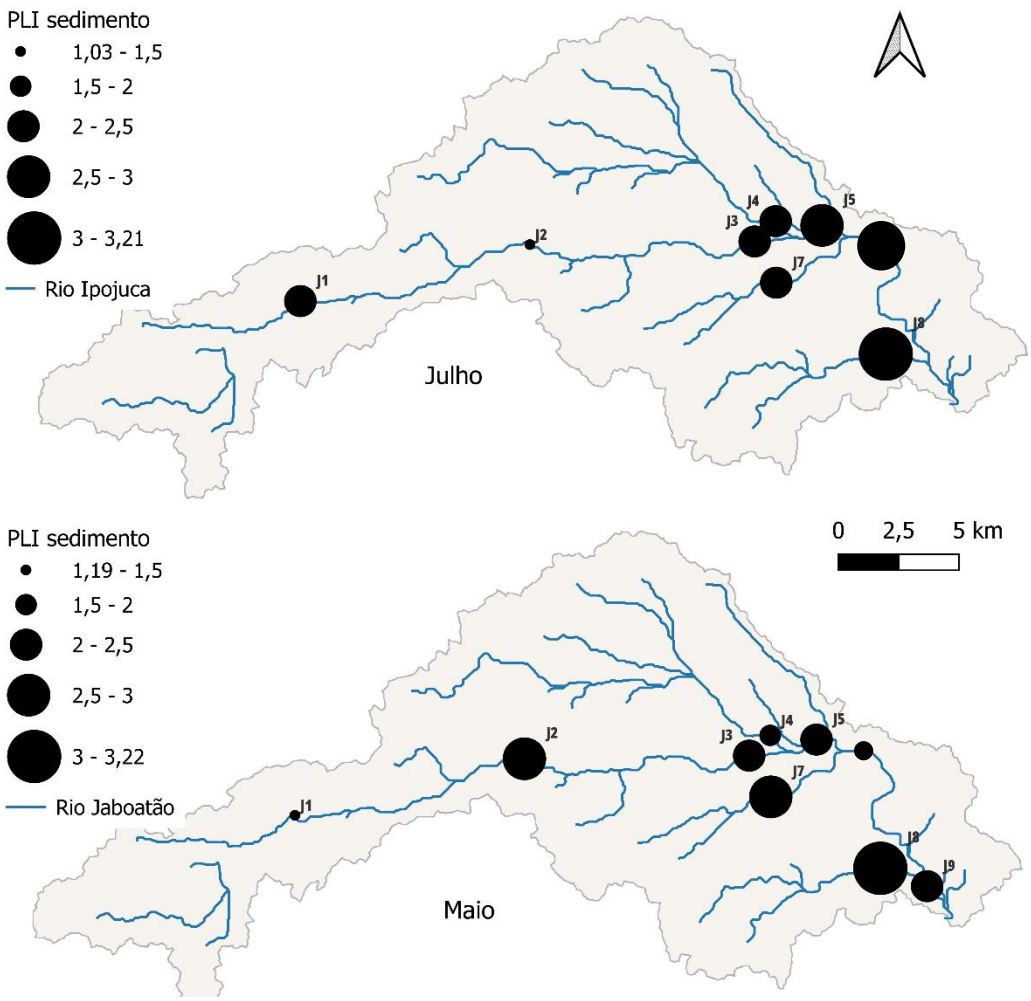
Os valores médios de PLI das duas bacias são apresentados nas figuras 7 e 8. Na bacia do rio Beberibe, a média dos valores de PLI foram maiores na segunda coleta (março), onde todos os pontos de amostragem apresentaram poluição, com os valores de PLI que variaram de 1,14 a 3,30, confirmando uma vez mais que na época seca há menor fluxo de água, portanto, favorece o processo de sedimentação e acúmulo de metais. Esses valores são superiores aos encontrados no sedimento da bacia urbana Bhairab – Bangladesh, com valores PLI que variaram de 1,024 até 1,160 (ALI et al., 2022).

**Figura 7 -** Distribuição espacial do Índice de Carga Poluidora (PLI) dos EPTs no sedimento de fundo da bacia do Rio Beberibe



Por outro lado, em ambas as estações de coleta, os valores de PLI foram incrementando em direção da jusante. Na primeira coleta, os pontos B2, B3 e B5 apresentaram valores de PLI < 1. O ponto B2 se localiza a montante do município de Camaragibe e em uma área com vegetação densa, com pouca intervenção antrópica. Nesse local também foi encontrado porcentagem elevada de MO (19.70%) mostrados na tabela 2. Os pontos B3 e B5 se localizam nos arredores de uma unidade de conservação "UCN Beberibe", portanto, baixos valores de PLI são esperados.

**Figura 8 -** Distribuição espacial do Indice de Carga Poluidora (PLI) dos EPTs no sedimento de fundo da bacia do Rio Jaboatão



O resultado poderia indicar que os contaminantes foram deslocados em virtude das fortes chuvas. A contaminação nessa área pode ser atribuída ao efeito das atividades de cultivo de cana-de-açúcar, cultivo que tem um longo histórico na área. Kumar et al. (2021) também encontraram valores de PLI >1 em sedimento de leito coletada em uma área cultivada com cana-de-açúcar na bacia do rio Nakuvadra-Rakiraki, Bangladesh.

### *4.3.3. Avaliação do Potencial de Risco Ecológico (PRI)*

A tabela 4 indica os resultados do risco ecológico para cada metal e o risco potencial incluindo todos os metais estudados na bacia do rio Beberibe. O método PRI foi criado por Hakanson (1980) para avaliar o risco ecológico. Para avaliar o grau em que os metais poluem o sedimento, foram introduzidos os fatores de risco ecológico para cada metal ( $E_f^i$ ), também chamado de índice de risco ecológico potencial, que avalia a toxicidade da poluição por metais pesados e a resposta ambiental.

O grau de risco ecológico ($E_f^i$) seguiu na ordem Cu > Pb > Zn > Ni > Cr e quando comparados às medias de$E_f^i$, foram maiores na época seca, exceto para o Zn (Tabela 4). O Cu gerou maior risco ecológico, resultado que é consistente com o FC e Fe, que também foram maiores para este metal. De forma geral, os maiores riscos ecológicos dos metais foram encontrados nos pontos B9 e B10, pontos localizados na jusante da bacia e sob intensa influência antrópica. De acordo com a classificação PRI na primeira coleta (temporada de chuva) os níveis de risco ecológico potencial de cinco metais no sedimento tiveram valores de PRI inferires que 110, poranto, são classificados como risco baixo nos pontos B1, B2, B3, B4, B5, B7 e B8, risco moderado no pontos B6 e B10 (PRI: 110 – 200)e risco considerável no ponto B9 com um valor entre 200 e 400.

**Tabela 4** - Fatores de ricos ecológico para o metal ($E_f^i$) e potencial de risco ecológico (PRI) de metais pesados em sedimento de leito da bacia do rio Beberibe

| Ponto | ($E_f^i$) | | | | | PRE | Grau Poluição |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | | |
| **Época úmida** | | | | | | | |
| B1 | 1,73 | 27,91 | 3,40 | 3,61 | 3,08 | 39,73 | Risco baixo |
| B2 | 1,31 | 23,70 | 1,82 | 4,49 | 1,87 | 33,19 | Risco baixo |
| B3 | 1,79 | 14,57 | 1,56 | 4,12 | 1,31 | 23,35 | Risco baixo |
| B4 | 1,24 | 29,39 | 3,78 | 6,09 | 2,61 | 43,12 | Risco baixo |
| B5 | 2,44 | 18,39 | 0,00 | 9,73 | 0,90 | 31,46 | Risco baixo |
| B6 | 1,44 | 96,22 | 4,22 | 8,94 | 6,82 | 117,62 | Risco moderado |
| B7 | 1,53 | 53,39 | 4,81 | 8,35 | 4,95 | 73,03 | Risco baixo |
| B8 | 1,73 | 50,43 | 6,04 | 10,16 | 6,04 | 74,41 | Risco baixo |
| B9 | 1,51 | 189,74 | 6,35 | 13,92 | 11,53 | 223,06 | Risco considerável |
| B10 | 2,01 | 93,61 | 6,53 | 13,77 | 12,31 | 128,22 | Risco moderado |
| **Época seca** | | | | | | | |
| B1 | 1,66 | 26,87 | 4,77 | 3,81 | 3,11 | 40,22 | Risco baixo |
| B2 | 1,69 | 18,70 | 5,30 | 5,14 | 1,32 | 32,15 | Risco baixo |
| B3 | 2,38 | 21,43 | 3,37 | 7,86 | 1,52 | 36,55 | Risco baixo |
| B4 | 1,48 | 27,96 | 3,06 | 6,53 | 2,43 | 41,45 | Risco baixo |
| B5 | 2,57 | 21,39 | 3,13 | 10,39 | 0,96 | 38,43 | Risco baixo |
| B6 | 1,44 | 74,78 | 4,79 | 8,35 | 5,85 | 95,22 | Risco baixo |
| B7 | 1,64 | 39,65 | 5,30 | 7,92 | 4,22 | 58,73 | Risco baixo |
| B8 | 1,68 | 53,04 | 5,97 | 9,95 | 6,17 | 76,81 | Risco baixo |
| B9 | 1,54 | 288,83 | 5,49 | 14,22 | 8,32 | 318,39 | Risco considerável |
| B10 | 1,76 | 79,57 | 7,73 | 10,32 | 7,70 | 107,08 | Risco baixo |

Na bacia do rio Jaboatão (tabela 5) o $E_f^i$ diminuiu na ordem Cu > Ni > Pb > Cr > Zn em ambas as coletas. Ao contrário da bacia do rio Beberibe, os valores de $E_f^i$ foram superiores na primeira coleta para todos os metais, exceto para o Pb, que foi superior na segunda coleta.

No geral, os menores valores de $E_f^i$ foram no ponto J2 na primeira coleta, resultado que muda drasticamente na segunda coleta, principalmente para o Pb que teve incremento do valor de $E_f^i$ de 928%. Este resultado guarda relação com o incremento do valor de PLI de 168% entre a primeira e segunda coleta. Na bacia, as concentrações médias de metais foram na ordem Zn > Cr > Cu > Pb > Ni em ambas as coletas, no entanto os maiores valores de $E_f^i$ foram maiores para o Cu. Assim, o riso ecológico abrangente não foi consistente com a concentração total dos metais devido às diferenças na ecotoxicidade de cada metal (KE et al., 2015; SUN et al., 2019). A classificação do PRE, em ambas as coletas na bacia foi de risco baixo em todos os pontos de coleta (tabela 5).

**Tabela 5-** Fatores de ricos ecológico para o metal ($E_f^i$) e potencial de risco ecológico (PRI) de metais pesados em sedimento de leito da bacia do rio Jaboatão

| Ponto | $(E_f^i)$ | | | | | PRE | Grau de poluição |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | | |
| **Época úmida** | | | | | | | |
| J1 | 3,08 | 23,52 | 8,24 | 4,82 | 1,59 | 41,24 | Risco baixo |
| J2 | 1,15 | 15,04 | 5,79 | 3,12 | 0,86 | 25,96 | Risco baixo |
| J3 | 3,35 | 31,00 | 10,16 | 5,69 | 2,77 | 52,98 | Risco baixo |
| J4 | 4,39 | 53,81 | 14,74 | 2,30 | 3,82 | 79,06 | Risco baixo |
| J5 | 3,50 | 72,50 | 11,41 | 7,28 | 3,43 | 98,13 | Risco baixo |
| J6 | 4,55 | 61,31 | 13,41 | 7,30 | 5,17 | 91,74 | Risco baixo |
| J7 | 2,82 | 32,38 | 6,68 | 7,68 | 2,59 | 52,15 | Risco baixo |
| J8 | 8,67 | 47,34 | 19,88 | 10,74 | 2,67 | 89,30 | Risco baixo |
| J9 | 3,31 | 45,82 | 7,85 | 5,54 | 6,36 | 68,89 | Risco baixo |
| **Época seca** | | | | | | | |
| J1 | 1,45 | 12,13 | 5,56 | 4,49 | 0,71 | 24,4 | Risco baixo |
| J2 | 2,90 | 21,39 | 9,19 | 32,06 | 2,47 | 68,0 | Risco baixo |
| J3 | 2,96 | 25,98 | 7,88 | 5,99 | 2,29 | 45,1 | Risco baixo |
| J4 | 2,88 | 27,54 | 8,50 | 5,68 | 1,94 | 46,5 | Risco baixo |
| J5 | 3,38 | 43,24 | 8,74 | 9,69 | 2,82 | 67,9 | Risco baixo |
| J6 | 2,94 | 26,35 | 7,38 | 7,18 | 1,65 | 45,5 | Risco baixo |
| J7 | 3,03 | 65,08 | 10,97 | 8,76 | 3,22 | 91,1 | Risco baixo |
| J8 | 8,85 | 49,63 | 18,12 | 10,70 | 2,83 | 90,1 | Risco baixo |
| J9 | 3,56 | 28,98 | 8,06 | 7,55 | 3,05 | 51,2 | Risco baixo |

### *4.3.4. Fracionamento de EPTs em sedimento*

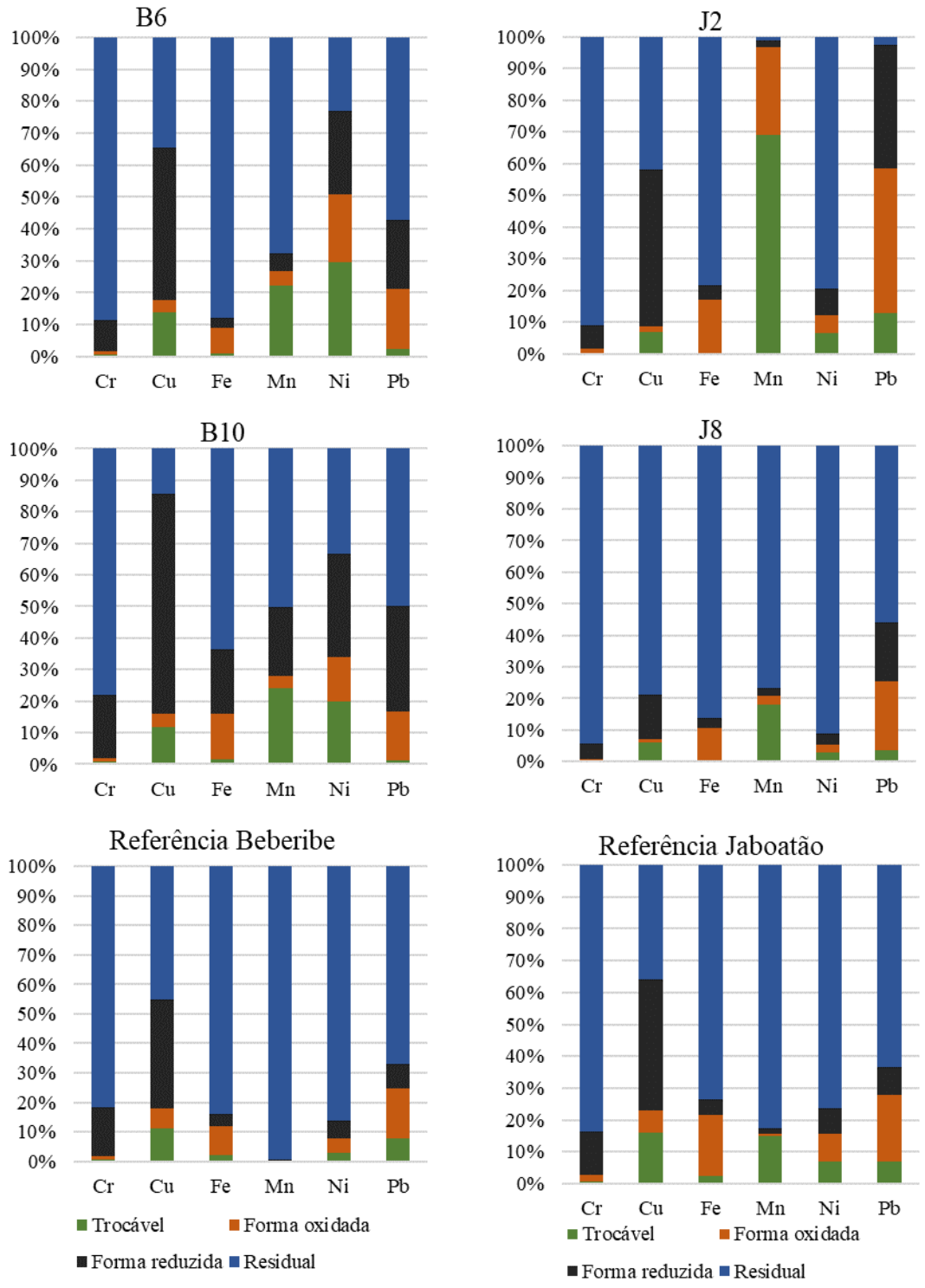
Para a análise da extração sequencial, foram selecionadas duas amostras em cada bacia, em tal sentido, na bacia Beberibe foram selecionadas as amostras dos pontos B6 e B10 da primeira coleta, e no caso do Jaboatão, os pontos J2 e J8 da segunda coleta. Esta seleção foi realizada em função de elevados teores da maioria dos metais estudados e os resultados do fraccionamento dos metais são ilustrados na figura 9. Nas amostras de referência, a fração residual foi responsável pela maior proporção em todas as fases químicas, exceto para Cu na amostra de referência do rio Jaboatão.

Na bacia do rio Beberibe, nas três amostras, a principal fração de Cr extraível sequencialmente foi a fração residual, com proporções de 88%, 78% e 82 % do total nas amostras B6, B10 e referência, respectivamente. A fração residual se caracteriza por possuir a máxima estabilidade e representar o menor risco ambiental (MAO et al., 2020, DUNG et al., 2013). O resultado também guarda relação com o resultado mostrado na figura 3, onde se pode observar que o Cr não apresenta nenhum enriquecimento e, na tabela 5, que indica que o Cr tem o menor risco ambiental. A fração dominante de Cu foi a redutível nas duas bacias, enquanto na amostra de referência foi a fração residual. O Cu redutível apresenta excelente biodisponibilidade, devido a possibilidade de ser liberada quando o potencial redox da água diminui. No ponto B10, o 69% da concentração total de Cu se encontra na fração oxidável, fração que é relativamente estável e o elemento pode ser liberado em condições de forte oxidação.

Da mesma maneira que o Cr, a fração dominante de Fe é a residual em toda as amostras, incluindo o ponto de referência, resultado esperado já que o Fe vem predominantemente da crosta terrestre. Em relação ao Mn, observa-se que na amostra de referência, a principal fração extraída com o método foi a residual, que representa o 99,3% da concentração total do elemento, no ponto B6 as frações trocável, extraível e redutível representaram o 22%, 4,8% e 5,4% da concentração total, respectivamente. No ponto B10, as frações trocável e redutível representaram 24% e 21,7% da concentração total e a fração residual teve uma participação de apenas 50% da concentração total. A fração extraível com ácido fraco (fração trocável) é de baixa estabilidade, portanto, representa alto riso ambiental e o elemento poderia ser liberado sob circunstâncias de condições ácidas ou neutras (MA et al., 2019). Importante mencionar que, a bioacessibilidade está ligada à fração de rápida absorção do contaminante em contato com o organismo (RIDING et al., 2013; PORTET-KOLTALO, 2020).

Quanto ao Ni, apresentou a mesma tendência que o Mn, ou seja, incrementaram a proporção da fração trocável, redutível e oxidável, portanto, diminuiu sua porcentagem na fração residual, dessa forma, incrementou sua forma prontamente disponível em ambos pontos de coleta. Segundo Ortega-Calvo et al. (2015) a biodisponibilidade do contaminante é mais importante do que a concentração total para a avaliação de risco. Em relação ao Pb, a porcentagem da fração extraída com ácido fraco diminuiu em relação à amostra de referência, no entanto a fração ligada a óxidos e MO incrementou. Embora a porcentagem da fração mais instável tenha diminuído, o elemento ainda poderia ser disponibilizado em condições de forte oxidação.

**Figura 9** - Distribuição de frações extraídas sequencialmente de EPTs em sedimentos das bacias Beberibe, Jaboatão e amostras de referência de sedimento



Os resultados da extração sequencial obtidos na bacia do rio Jaboatão estão representados na figura 9. A dinâmica do Cr nas diferentes frações foi parecida com a bacia do rio Beberibe. Nesse sentido, a maior concentração do Cr, foi obtida na fração residual, fração de maior estabilidade, a mesma tendência foi observada com os metais Fe e Ni. Em relação ao Cu, no ponto J2, a maior proporção do elemento foi encontrada na fração oxidável (49%), fração ligada à matéria orgânica, seguido da fração residual (79%). Em um estudo de extração sequencial no sedimento, foi sugerido que durante o processo de envelhecimento, o Cu proveniente de áreas agrícolas, passou principalmente da fração trocável e/ou carbonática para a fração de óxido de Fe e Mn (WANG et al., 2018). O Ponto J2 se localiza a montante, e a área se encontra sob influência do cultivo de cana-de-açúcar, principalmente. Em conjunto, as frações trocável, redutível e oxidável são frequentemente consideradas como potencialmente móvel, biodisponível e indica a existência de impacto derivado de fatores antropogênicos (KE et al., 2017; GAO et al., 2014; MA et al., 2016), ou seja, os poluentes são introduzidos de fontes externas. No ponto J8, a maior concentração do elemento foi encontrada na fração residual.

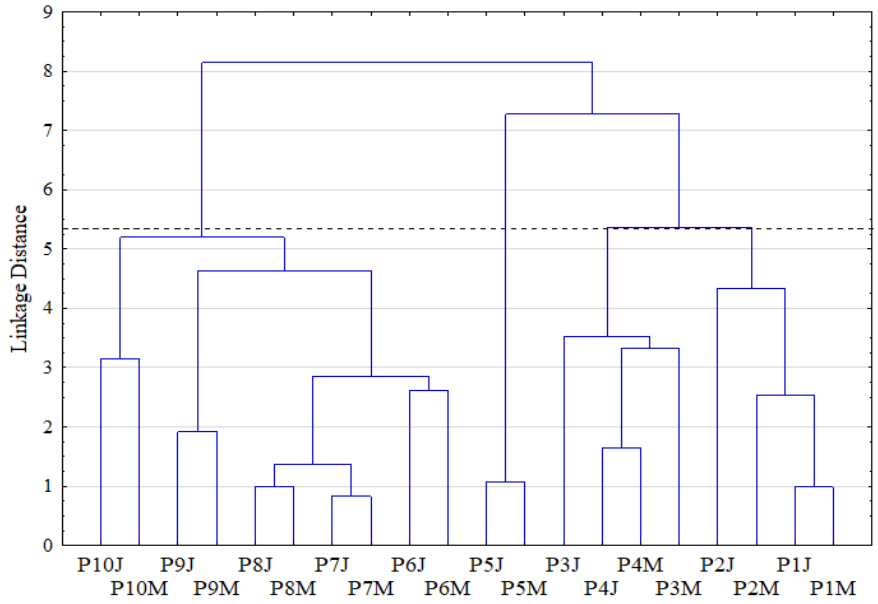
Quanto a Mn, no ponto J8 e na amostra de referência, a maior proporção do elemento foi encontrado na fração residual, no entanto, no ponto J2, 69% do elemento encontra-se na fração mais instável, e 28% na fração redutível. O resultado indica que a área se encontra sob elevado risco ambiental em relação ao Mn. Igual ao acontecido com Cr, Fe, Mn e Ni, os quais têm maior proporção na fração residual no ponto J8 e na amostra de referência, o Pb segue a mesma tendência, o que não acontece no ponto J2, onde as maiores proporções do metal se encontram nas frações redutível (46%) e oxidável (39%) e trocável (13%), que indica um risco potencial de impacto ao ambiente por este metal. Elevadas proporções de Pb na forma de óxidos também foram encontrados em sedimentos de outros estudos (MAO et al., 2020; HU et al., 2018).

### *4.3.5. Análise de agrupamento e correlação*

Na bacia do rio Beberibe, com base na similaridade, as amostras foram agrupadas em três grupos estatisticamente significativos quanto à concentração de EPTs (Figura 10). Independente da época de coleta (variabilidade temporal), as concentrações dos EPTs no sedimento de leito nos pontos B1 a B4 e nos pontos B6 a B10 foram semelhantes, porém ambos grupos diferem das concentrações do ponto B5. No entanto, as concentrações médias dos pontos B6 a B10 foram superiores (variabilidade espacial). Os agrupamentos para o

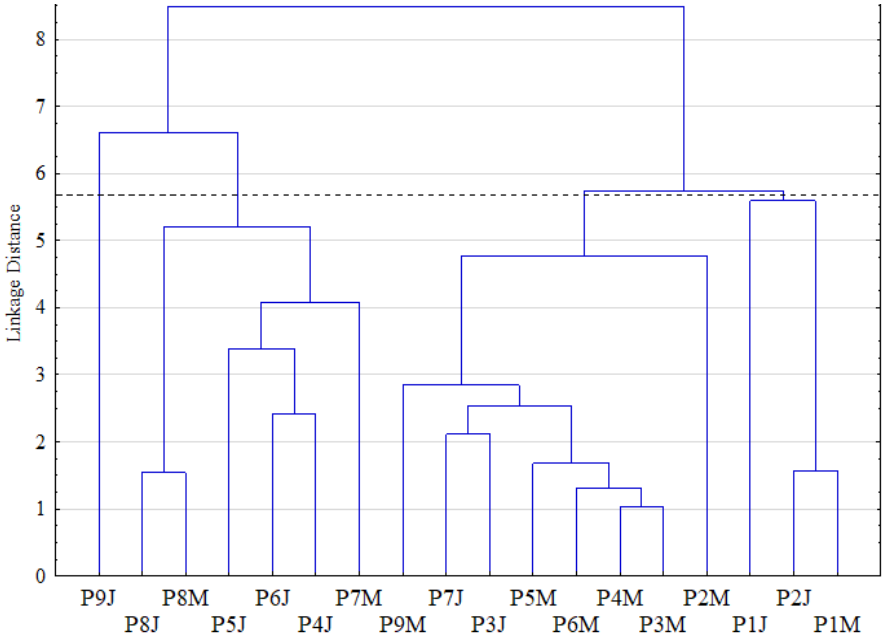
sedimento de leito do ponto 6B evidencia níveis mais elevados de contaminação, seguidos dos pontos B6 a B10. Enquanto os pontos B1 a B4 evidenciam níveis moderados de contaminação. Provavelmente, as maiores quantidades de resíduos domésticos e industriais a jusante esteja gerando maior impacto prejudicial por metais nesta área.

**Figura 10** - Distribuição de frações extraídas sequencialmente dos EPTs em sedimentos de leito da bacia Beberibe, de acordo com o método de Ward




Da mesma maneira, independente da variabilidade temporal e espacial, as concentrações de EPTs no sedimento da bacia do rio Jaboatão foram semelhantes na maioria dos pontos em cada um dos três grupos definidos (figura 10). As médias das concentrações foram superiores a jusante na maioria dos metais estudados. A variabilidade temporal e espacial possivelmente foi influenciada pelas fortes chuvas acontecidas no litoral pernambucano antes da segunda coleta, evento que movimentou grandes quantidades de sedimentos sentido montante-jusante.

**Figura 11 -** Análise de agrupamento de concentrações de metais no sedimento de leito na bacia do rio Jaboatão, de acordo com o método de Ward




Para estabelecer relações entre os metais e determinar a fonte comum de metais nas bacias dos rios Jaboatão e Beberibe, foi calculada uma matriz de correlação para metais pesados nos sedimentos. Estas correlações podem refletir a origem e migração desses elementos (SURESH et al., 2011). Nesse sentido, os resultados da análise de correlação das bacias dos rios Beberibe e Jaboatão são apresentados nas tabelas 6 e 7 respetivamente. Na bacia do rio Beberibe, as concentrações do Mn e a MO não foram significativamente correlacionados positiva ou negativamente com nenhum dos outros elementos estudados. Por outro lado, os metais Cu, Ni, Pb, Zn se correlacionaram significativamente entre si ($r > 0,63$, $p < 0,01$), que indica que estes quatro elementos têm fontes antropogênicas semelhantes. Adicionalmente, correlações significativas entre Fe e Cr ($r=0,58$, $p < 0,01$) indica que estes elementos podem ter fonte diferente, possivelmente litogênica. Este resultado guarda relação com o evidenciado na figura 3, onde o Cr não apresentou nenhum enriquecimento.

**Tabela 6** - Matriz de correlação de Spearman dos EPTs e Matéria Orgânica (MO) na bacia dos rios Beberibe e Jaboatão

| **Beberibe** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | MO |
| Cr | 1,00 | | | | | | | |
| Cu | -0,42 | 1,00 | | | | | | |
| Fe | ***0,58*** | 0,16 | 1,00 | | | | | |
| Mn | -0,06 | 0,15 | -0,02 | 1,00 | | | | |
| Ni | -0,03 | ***0,74*** | 0,11 | 0,06 | 1,00 | | | |
| Pb | 0,20 | ***0,63*** | ***0,58*** | -0,19 | ***0,58*** | 1,00 | | |
| Zn | -0,29 | ***0,95*** | 0,11 | 0,22 | ***0,84*** | ***0,58*** | 1,00 | |
| MO | 0,38 | -0,12 | 0,15 | -0,37 | 0,22 | 0,13 | 0,01 | 1,00 |
| **Jaboatão** | | | | | | | | |
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | MO |
| Cr | 1,00 | | | | | | | |
| Cu | -0,29 | 1,00 | | | | | | |
| Fe | ***0,59*** | 0,24 | 1,00 | | | | | |
| Mn | -0,03 | 0,14 | -0,06 | 1,00 | | | | |
| Ni | -0,12 | ***0,71*** | 0,06 | 0,10 | 1,00 | | | |
| Pb | 0,15 | ***0,70*** | ***0,60*** | -0,19 | **0,53** | 1,00 | | |
| Zn | -0,29 | ***0,87*** | 0,09 | 0,16 | ***0,80*** | ***0,58*** | 1,00 | |
| MO | 0,32 | -0,10 | 0,07 | -0,32 | 0,31 | 0,19 | 0,05 | 1,00 |

Valores em negrito representam correlação com significância $p<0.05$, negrito e itálica significância $p<0.01$

Em relação à bacia do rio Jaboatão, o Mn e a MO também não se correlacionaram entre si nem com nenhum outro elemento estudado. Da mesa forma, a fonte da MO poderia ser atribuída ao esgoto das áreas urbanas, enquanto que, o Mn possivelmente tem como fonte os insumos agrícolas utilizados no cultivo de cana-de-açúcar, localizado a montante, o que corrobora os resultados da tabela 3. Os metais Cu, Ni, Pb, Zn também se correlacionaram significativamente entre si ($r > 0,5$; $p < 0,05$ para Ni-Pb e $p < 0,01$ para os demais casos), portanto também indicam que estes elementos têm uma fonte antropogênica comum. Finalmente, o Cr se correlacionou significativamente com o Fe ($r=0,59$; $p < 0,01$) o que indica que estes elementos apresentam uma fonte comum, possivelmente litogênica.

## 4.4. Conclusões

As concentrações dos EPTs estudados foram superiores na bacia do rio Beberibe, bacia predominantemente urbana e que recebe grandes quantidades de rejeitos, principalmente lodo de esgoto. Quando comparado com as DQS, o Cr, Cu e Zn representaram concentrações prejudiciais aos organismos bentônicos do rio. Os índices de qualidade do sedimento também indicaram que o status de contaminação foi maior na bacia predominantemente urbana quando comparado com a bacia agrícola/urbana.

A análise da extração sequencial dos EPTs no sedimento de leito indicou que o Mn foi o elemento com maior presença na fração trocável em ambas bacias, resultado que presenta grande interesse porque é a fração mais prontamente disponível e que poderia causar efeitos adversos.

As maiores concentrações de matéria orgânica na bacia do rio Beberibe, proveniente principalmente do lodo de esgoto, também indica grande influência antrópica. Em ambas bacias, os metais Cu, Ni, Pb, Zn, Mn e a matéria orgânica têm fontes antropogênica, enquanto que o Fe e o Cr, são derivados predominantemente de fontes litogênicas.

## Referências Bibliográficas

ALI, M. M.; RAHMAN, S.; ISLAM, M. S.; RAKIB, M. R. J.; HOSSEN, S.; RAHMAN, M. Z.; KORMOKER, T; IDRIS, A. M.; PHOUNGTHONG, K. Distribution of heavy metals in water and sediment of an urban river in a developing country: a probabilistic risk assessment. **International journal of sediment research**, v. 37, n. 2, p. 173-187, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2021.09.002

ALI, M. M.; ALI, M. L.; PROSHAD, R.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M. Z.; TUSHER, T. R.; KORMOKER, T.; MAMUN, A. A. Heavy metal concentrations in commercially valuable fishes with health hazard inference from Karnaphuli river, Bangladesh. **Human and ecological risk assessment: an international journal**, v. 26, n. 10, p. 2646-2662, 2020. https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1676635

ALI, A.; KRIEFALL, N. G.; EMERY, L. E.; KENKEL, C. D.; MATZ, M. V.; DAVIES, S. W. Recruit symbiosis establishment and Symbiodiniaceae composition influenced by adult corals and reef sediment. **Coral Reefs**, v. 38, p. 405-415, 2019. https://doi.org/10.1007/s00338-019-01790-z

ALI, M. M.; ALI, M. K.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M. Z. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 5, p. 27-35, 2016. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002

ALLOWAY, B. Heavy Metals in Soils. 3ra. ed. New York, London: Springer Dordrecht Heidelberg, 1995.

ANDERSSON, P. S.; PORCELLI, D.; WASSERBURG, G. J.; INGRI, J. Particle transport of 234U-238U in the Kalix River and in the Baltic Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 3, p. 385-392, 1998. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00342-6

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; FABRICIO NETA, A. D. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011. https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039

BHUIYAN, M. A. H.; SURUVI, N. I.; DAMPARE, S. B.; ISLAM, M. A.; QURAISHI, S. B.; GANYAGLO, S.; SUZUKI, S. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. **Environmental monitoring and assessment**, v. 175, p. 633-649, 2011. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1557-6

CAI, L. M.; WANG, Q. S.; LUO, J.; CHEN, L. G.; ZHU, R. L;, WANG, S.; TANG, C. H. (2019b). Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: Occurrences and spatial distribution. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 168, p. 184-191, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.092

CCME (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. summary tables. Canadian Environmental Quality Guidelines, 1995.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução Nº 454, de 01 de novembro. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>.pdf . Acesso em 16 maio 2020, 66 pp.

CPRH, AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Beberibe. In: Relatório de monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco. Diretoria de gestão territorial e recursos hídricos, governo de Pernambuco, 2017.

DAVIDSON, J. Jaboatão dos Guararapes Descoberto. Outubro 2008. Disponível em: <http://www.jaboataoguararapesredescoberto.com/2008/10/bacia-hidrogrfica-do-rio-jaboato.html> acesso em: 08 de dezembro de 2022

DECKERE, E.; COOMAN, W.; LELOUP, V.; MEIRE, P.; SCHMITT, C.; OHE, P.C. Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Journal of soils and sediments**, v. 11, p. 504-517, 2011. http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0328-x

DONAGEMMA, G. K.; DE CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. **Manual de métodos de análise de solo**. Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E), 2011.

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, Netherlands, v. 12, n. 4, p. 335-353, 2013. https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. **Environmental pollution**, v. 219, p. 1077-1091, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos (2a ed.). Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos. 2006

FAVARIN, J. L.; MARINI, J. P. Importância dos micronutrientes para a produção de grãos. Sociedade Nacional da Agricultura, 2000.

GAO, C.; LIN, Q.; BAO, K.; ZHAO, H.; ZHANG, Z.; XING, W.; WANG, G. Historical variation and recent ecological risk of heavy metals in wetland sediments along Wusuli River, Northeast China. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, p. 4345-4355, 2014. https://doi.org/10.1007/s12665-014-3334-2

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996. https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00090-9

HABIB, M.A.; ISLAM, A.R.M.T.; BODRUD-DOZA, M.; MUKTA, F.A.; KHAN, R.; SIDDIQUE, M.A.B.; PHOUNGTHONG, K.; TECHATO, K. Simultaneous appraisals of pathway and probable health risk associated with trace metals contamination in groundwater from Barapukuria coal basin, Bangladesh. **Chemosphere**, v. 242, p. 125183, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125183

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water research**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HE, Y.; MEN, B.; YANG, X. F.; LI, Y., XU, H.; WANG, D. Relationship between heavy metals and dissolved organic matter released from sediment by bioturbation/bioirrigation. **Journal of environmental sciences**, v. 75, p. 216-223, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.031

HECKMANN, T.; CAVALLI, M.; CERDAN, O.; FOERSTER, S.; JAVAUX, M.; LODE, E.; SMETANOVÁ, A.; VERICAT, D.; BRARDINONI, F. Indices of sediment connectivity: opportunities, challenges and limitations. **Earth-Science Reviews**, v. 187, p. 77–108, 2018. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.08.004

HOSSAIN, M. S.; AHMED, M. K.; SARKER, S.; RAHMAN, M. S. Seasonal variations of trace metals from water and sediment samples in the northern Bay of Bengal. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 193, p. 110347, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110347

HU, C.; YANG, X.; DONG, J.; ZHANG, X. Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China: Their relation to the physiochemical properties of sediment**. Chemosphere**, v. 209, p. 848-856, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.113

ISLAM, M. S. Preliminary assessment of trace elements in surface and deep waters of an urban river (Korotoa) in Bangladesh and associated health risk. **Environmental science and pollution research**, v. 28, n. 23, p. 29287-29303, 2021. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12541-5

ISLAM, M. S.; PROSHAD, R.; AHMED, S. Ecological risk of heavy metals in sediment of an urban river in Bangladesh. **Human and ecological risk assessment: an international journal**, v. 24, n. 3, p. 699-720, 2018. https://doi.org/10.1080/10807039.2017.1397499

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; PROSHAD, R.; AHMED, S. Assessment of toxic metals in vegetables with the health implications in Bangladesh. **Adv Environ Res**, v. 6, n. 4, p. 241-54, 2017. https://doi.org/10.12989/aer.2017.6.4.241

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological indicators**, London, v. 48, p. 282-291, 2015. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016

KAHAL, A.; EL-SOROGY, A. S.; QAYSI, S.; ALMADANI, S.; KASSEM, O. M. Contamination and ecological risk assessment of the Red Sea coastal sediments, southwest Saudi Arabia. **Marine pollution bulletin**, v. 154, p. 111125, 2020. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111125

KE, X.; GUI, S.F.; HUANG, H.; ZHANG, H.J.; WANG, C.Y.; GUO, W. 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. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029

KE, X.; GAO, L.L.; HUANG, H.; KUMAR, S. Toxicity identification evaluation of sediments in Liaohe River. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, n. 1-2, p. 259-265, 2015. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.020

KHAN, M. B.; DAI, X.; NI, Q.; ZHANG, C.; CUI, X.; LU, M.; DENG, M.; YANG, X.; HE, Z. Toxic metal pollution and ecological risk assessment in sediments of water reservoirs in Southeast China. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 28, n. 7, p. 695-715, 2019. https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1657065

KÜKRER, S.; ŞEKER, S.; ABACI, Z. T.; KUTLU, B. Ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of northern littoral zone of Lake Çıldır, Ardahan, Turkey. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, p. 3847-3857, 2014. https://doi.org/10.1007/s10661-014-3662-4

KUMAR, S.; ISLAM, A. R. M. T.; HASANUZZAMAN, M.; SALAM, R.; KHAN, R.; ISLAM, M. S. Preliminary assessment of heavy metals in surface water and sediment in Nakuvadra-Rakiraki River, Fiji using indexical and chemometric approaches. **Journal of environmental management**, v. 298, p. 113517, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113517

LIAN, M. H.; WANG, J.; SUN, L. N.; XU, Z.; TANG, J. X.; YAN, J.; ZENG, X. F. Profiles and potential health risks of heavy metals in soil and crops from the watershed of Xi River in Northeast China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 169, p. 442-448, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.046

LIN, Y.; MENG, F.; DU, Y.; TAN, Y. Distribution, speciation, and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Jiaozhou Bay, China. Human and **Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 5, p. 1253-1267, 2016. https://doi.org/10.1080/10807039.2016.1159503

LIU, R.; BAO, K.; YAO, S.; YANG, F.; WANG, X. Ecological risk assessment and distribution of potentially harmful trace elements in lake sediments of Songnen Plain, NE China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 163, p. 117-124, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.037

LONG, E.R.; INGERSOLL, C.G.; MAC DONALD, D.D. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 6, p. 1726-1736, 2006. http://dx.doi.org/10.1021/es058012d

LU, J.; LI, A.; HUANG, P. Distribution, sources and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea and northern part of the East China Sea. **Marine pollution bulletin**, v. 124, n. 1, p. 470-479, 2017. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.007

MA, T.; SHENG, Y.; MENG, Y.; SUN, J. Multistage remediation of heavy metal contaminated river sediments in a mining region based on particle size**. Chemosphere**, v. 225, p. 83-92, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.018

MA, X.; ZUO, H.; TIAN, M.; ZHANG, L.; MENG, J.; ZHOU, X.; MIN, N.; CHANG, X.; LIU, Y. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v. 144, p. 264-272, 2016. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.026

MAO, L.; REN, W.; LIU, X.; LIN, C.; WANG, Z.; WANG, B.; OUYANG, W. Occurrence, allocation and geochemical controls for mercury in a typical estuarine ecosystem: Implications for the predictability of mercury species. **Marine Pollution Bulletin**, v. 183, p. 114052, 2022. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114052

MAO, L.; LIU, L.; YAN, N.; LI, F.; TAO, H.; YE, H.; WEN, H. Factors controlling the accumulation and ecological risk of trace metal (loid) s in river sediments in agricultural field. **Chemosphere**, v. 243, p. 125359, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125359

MELO, V. D. F.; ALLEONI, L. Química e mineralogia do solo. 2009. 685 p.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 431-442, 2004. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.047

NORDBERG, G. Metales: propiedades quimicas y toxicidad. In: **Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo**. 4th. ed. España: Chantal Dufresne, BA, 2001.

OMWENE, P. I.; ÖNCEL, M. S.; ÇELEN, M.; KOBYA, M. Heavy metal pollution and spatial distribution in surface sediments of Mustafakemalpaşa stream located in the world's largest borate basin (Turkey). **Chemosphere**, v. 208, p. 782-792, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.031

ORTEGA-CALVO, J. J.; HARMSEN, J.; PARSONS, J. R.; SEMPLE, K. T.; AITKEN, M. D.; AJAO, C.; EADSFORTH, C.; GALAY-BURGOS, R. N.; OLIVER, R.; PEINENBURG, W. J. G. M.; ROMBKE, L.; STRECK, G.; VERSONNEN, B. From Bioavailability Science to Regulation of Organic Chemicals. Environ. **Sci. Technol**. Vol. 49, p. 10255 – 10246, 2015. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02412

PERH-PE, S.R.H. **Plano Estadual de Recursos Hídricos de Pernambuco**. Secretaria de Recursos Hídricos, v. 1. 2022.

PORTET-KOLTALO, F.; GARDES, T.; DEBRET, M.; COPARD, Y.; MARCOTTE, S.; MORIN, C.; LAPERDRIX, Q. Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: influencing factors and determination in a river sediment core. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 384, p. 121499, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499

QINGJIE, G.; JUN, D.; YUNCHUAN, X.; QINGFEI, W.; LIQIANG, Y. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. **Journal of China university of geosciences**, Beijing, v. 19, n. 3, p. 230-241, 2008. https://doi.org/10.1016/S1002-0705(08)60042-4

RAHMAN, M. S.; SAHA, N.; MOLLA, A. H. Potential ecological risk assessment of heavy metal contamination in sediment and water body around Dhaka export processing zone, Bangladesh. **Environmental earth sciences**, v. 71, p. 2293-2308, 2014. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2631-5

RIDING, M. J.; DOICK, K. J.; MARTIN, F. L.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: fundamentals to application. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 261, p. 687-700, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.033

RODRIGUES, M. F.; REICHERT, J. M.; BURROW, R. A.; FLORES, E. M. M.; MINELLA, J. P. G.; RODRIGUES, L. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; CAVALCANTE, R. B. L. Coarse and fine sediment sources in nested watersheds with eucalyptus forest. **Land Degradation and Development**, v. 29, n. 8, p. 2237–2253, 2018. https://doi.org/10.1002/ldr.2977

SAHA, N.; BODRUD-DOZA, M.; ISLAM, A. T.; BEGUM, B. A.; RAHMAN, M. S. Hydrogeochemical evolution of shallow and deeper aquifers in central Bangladesh: arsenic mobilization process and health risk implications from the potable use of groundwater. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, p. 1-18, 2020. https://doi.org/10.1007/s12665-020-09228-4.

SAKAN, S. M.; ĐORĐEVIĆ, D. S.; MANOJLOVIĆ, D. D.; PREDRAG, P. S. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 11, p. 3382-3390, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.013

SERAFIM, C. F. S.; HAZIN, F. H. V. O ecossistema costeiro. In: SERAFIN, C. F. S. CHAVES, P. T. de (Org.). **O mas no espaço geográfico brasileiro**. Brasília-DF: Ministério da Educação, 2005. v. 8, p. 101 – 115.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. Soil science, v. 140, n. 1, p. 11-22, 1985.

SILVA, Y. J. A. B. D.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; WILCOX, B. P.; SILVA, Y. J. A. B. D. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 41, p. e42620, 2019. https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620

SILVA, Y. J. A. B. da.; CANTALICE, J. R. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; DA SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, C. M. C. A. C.; GUERRA, S. M. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, v. 153, p. 106-113, 2017. https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.02.004

SILVEIRA, M. L.; ALLEONI, L. R. F.; O'CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils. Chemosphere, v. 64, n. 11, p. 1929-1938, 2006. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.018

SOUTO, R. D. M. G.; CORBI, J. J.; JACOBUCCI, G. B. Aquatic insects as bioindicators of heavy metals in sediments in Cerrado streams. **Limnetica**, v. 38, n. 2, p. 575-586, 2019. http://DOI:10.23818/limn.38.33

SUCHAROVÀ, J;, SUCHARA, I.; HOLA, M.; MARIKOVA, S.; REIMANN, C.,; BOYD, R.; ENGLMAIER, P. Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: what do they really show? **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 1, p. 138-145, 2012. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.025

SUN, C.; ZHANG, Z.; CAO, H.; XU, M.; XU, L. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries. **Chemosphere**, v. 219, p. 538-545, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.040

SURESH, G.; RAMASAMY, V.; MEENAKSHISUNDARAM, V.; ENKATACHALAPATHY, R.; PONNUSAMY, V. Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. **Applied radiation and isotopes**, v. 69, n. 10, p. 1466-1474, 2011. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.05.020

SURESH, G.; SUTHARSAN, P.; RAMASAMY, V.; VENKATACHALAPATHY, R. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 84, p. 117-124, 2012. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.06.027

TOMILSON, D.L.; WILSON, J.; HARRIS, C.R.; JEFFREY, D.W. Problem in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index. Helgol. **Wiss. Meeresunlter, v.** 33, p. 566–575, 1980.

USEPA U.S. Environmental Protection Agency. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod Hyalella azteca and the midge Chironomus riparius. Chicago IL. EPA-905/R-96/008. 1997.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of hazardous materials**, v. 195, p. 355-364, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051

VAROL, M.; CANPOLAT, O.; ERIS, K. K.; CAGLAR, M. Trace metals in core sediments from a deep lake in eastern Turkey: Vertical concentration profiles, eco-environmental risks and possible sources. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 189, p. 110060, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110060

WANG, Q.Y.; SUN, J.Y.; XU, X.J.; YU, H.W. Integration of chemical and toxicological tools to assess the bioavailability of copper derived from different copper-based fungicides in soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 662-668, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.041

WOHL, E.; BRIERLEY, G.; CADOL, D.; COULTHARD, T. J.; COVINO, T.; FRYIRS, K. A.; GRANT, G.; HILTON, R. G.; LANE, S. N.; MAGILLIGAN, F. J.; MEITZEN, K. M.; PASSALACQUA, P.; POEPPL, R. E.; RATHBURN, S. L.; SKLAR, L. S. Connectivity as an Emergent Property of Geomorphic Systems. **Earth Surf Proc Land**, v. 44, n. 1, p. 4–26, 2018. https://doi.org/10.1002/esp.4434

XIA, F.; QU, L.; WANG, T.; LUO, L.; CHEN, H.; DAHLGREN, R.A.; ZHANG, M.; MEI, K.; HUANG, H. 2018. Distribution and source analysis of heavy metal pollutants in sediments of a rapid developing urban river system. **Chemosphere**, v. 207, p. 218-228, 2018. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.090

XIAO, Q.; ZONG, Y.; MALIK, Z.; LU, S. Source identification and risk assessment of heavy metals in road dust of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal,** v. 26, n. 5, p. 1359-1378, 2020. https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1578946

XIAO, H.; SHAHAB, A.; LI, J.; XI, B.; SUN, X.; HE, H.; YU, G. Distribution, ecological risk assessment and source identification of heavy metals in surface sediments of Huixian karst wetland, China**. Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 185, p. 109700, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109700

ZABIR, A.; ZZAMAN, M. W.; HOSSEN, M. Z.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. S.; ISLAM, M. S. Spatial dissemination of some heavy metals in soil adjacent to Bhaluka industrial area, Mymensingh, Bangladesh. **American journal of applied scientific research**, v. 2, n. 6, p. 38-47, 2016. https://doi:10.11648/j.ajasr.20160206.12

ZHANG, C.; SHAN, B.; TANG, W.; WANG, C.; ZHANG, L. Identifying sediment-associated toxicity in rivers affected by multiple pollutants from the contaminant bioavailability. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 171, p. 84-91, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.075

ZHAO, G.; YE, S.; YUAN, H.; DING, X.; WANG, J. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2966-2979, 2017. https://doi.org/10.1007/s11356-016-8003-4

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os recursos hídricos cumprem um papel importante no desenvolvimento dos centros urbanos, de áreas agrícolas e de áreas protegidas, como é o caso das bacias dos rios Ipojuca, Jaboatão e Beberibe. Nesse sentido, estudos futuros e monitoramento do status de contaminação destas bacias se tornam necessários para continuar avaliando o enriquecimento de diferentes elementos potencialmente tóxicos nesses ambientes, pois podem causar efeitos adversos nos organismos e seres humanos. A determinação apenas das concentrações totais dos EPTs nos sedimentos não fornece uma informação real dos danos potenciais que estes poderiam causar nos rios, nesse sentido, a extração sequencial fornece informações mais relevantes sobre a biodisponibilidade dos EPTs.

ANEXOS

Tabela 1 - Concentrações dos EPTs na bacia do rio Ipojuca em todos os pontos de coleta

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Caatinga | CAA 1 | 37.7 | 22500 | 311.1 | 15.0 | 29.6 | 73.5 |
| | CAA 2 | 39.6 | 22115 | 411.1 | 13.7 | 30.8 | 58.1 |
| | CAA 3 | 42.0 | 21330 | 371.6 | 13.0 | 28.7 | 64.0 |
| | CAA 4 | 28.5 | 18880 | 508.5 | 12.2 | 27.2 | 45.2 |
| | CAA 5 | 17.0 | 16550 | 392.9 | 8.6 | 17.6 | 20.6 |
| | CAA 6 | 13.1 | 15030 | 269.6 | 11.9 | 15.0 | 27.0 |
| | CAA 7 | 69.8 | 34630 | 699.0 | 34.4 | 33.1 | 158.6 |
| | CAA 8 | 33.0 | 21100 | 507.0 | 16.8 | 38.1 | 61.4 |
| | CAA 9 | 37.0 | 21675 | 461.4 | 20.0 | 30.1 | 66.2 |
| | CAA 10 | 35.8 | 20565 | 491.4 | 18.3 | 34.5 | 79.6 |
| | CAA 11 | 41.9 | 21955 | 566.5 | 21.1 | 58.4 | 101.3 |
| | CAA 12 | 23.1 | 20410 | 328.6 | 14.7 | 301.1 | 129.1 |
| | CAA 13 | 31.6 | 25335 | 624.5 | 14.6 | 30.0 | 51.9 |
| | CAA 14 | 21.5 | 11395 | 347.5 | 9.9 | 31.7 | 49.5 |
| | CAA 15 | 19.0 | 21445 | 523.5 | 10.6 | 41.2 | 43.3 |
| | CAA 16 | 8.2 | 22810 | 406.7 | 2.9 | 55.4 | 45.9 |
| | CAA 17 | 22.4 | 18655 | 378.1 | 6.1 | 20.5 | 27.6 |

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Banco de Canal no Montante | BCM 1 | 44.6 | 26485 | 328.2 | 16.65 | 32 | 59.7 |
| | BCM 2 | 27.4 | 25080 | 282.7 | 14.3 | 24.1 | 0.05 |
| | BCM 3 | 27.6 | 23250 | 256.1 | 13.9 | 28.1 | 0.05 |
| | BCM 4 | 21.7 | 18480 | 381.5 | 12.3 | 49.3 | 37.0 |
| | BCM 5 | 22.7 | 24440 | 421.5 | 17.8 | 23.3 | 27.8 |
| | BCM 6 | 21.5 | 18130 | 212.9 | 6.9 | 20.9 | 37.1 |
| | BCM 7 | 9.2 | 12555 | 442.0 | 7.6 | 17.8 | 16.0 |
| | BCM 8 | 10.2 | 11915 | 184.8 | 8.0 | 14.6 | 18.4 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BCM 9 | 51.0 | 27470 | 453.6 | 26.0 | 44.7 | 104.3 |
| | BCM 10 | 25.9 | 17335 | 477.2 | 14.5 | 33.6 | 47.2 |
| | BCM 11 | 35.2 | 21515 | 384.7 | 17.8 | 36.2 | 57.3 |
| | BCM 12 | 42.3 | 26200 | 531.5 | 29.1 | 35.2 | 70.9 |
| | BCM 13 | 46.2 | 28450 | 265.3 | 21.1 | 34.9 | 69.5 |
| | BCM 14 | 32.3 | 32035 | 371.0 | 18.5 | 97.9 | 107.3 |
| | BCM 15 | 33.9 | 28710 | 801.0 | 17.5 | 29.7 | 43.9 |
| | BCM 16 | 28.9 | 24020 | 281.4 | 18.3 | 35.6 | 38.7 |
| | BCM 17 | 46.8 | 34025 | 596.5 | 18.7 | 31.2 | 50.2 |
| | BCM 18 | 6.4 | 20520 | 482.8 | 7.8 | 51.1 | 41.8 |
| | BCM 19 | 16.2 | 9255 | 196.5 | 5.0 | 17.4 | 18.1 |
| | BCM 20 | 72.8 | 32960 | 635.5 | 12.2 | 34.4 | 63.1 |

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Banco de Canal na Jusante | BCJ 21 | 31.75 | 44630 | 76.6 | 14.3 | 19.1 | 57.1 |
| | BCJ 22 | 40.25 | 38255 | 166.3 | 19.7 | 14.6 | 62.1 |
| | BCJ 23 | 51.95 | 50750 | 134.8 | 22.4 | 25.9 | 52.8 |
| | BCJ 24 | 90.75 | 47620 | 87.1 | 29.6 | 24.3 | 55.0 |
| | BCJ 25 | 85.05 | 53900 | 104.6 | 26.3 | 20.9 | 52.5 |
| | BCJ 26 | 79.4 | 51950 | 103.5 | 27.1 | 23.1 | 77.0 |
| | BCJ 27 | 66.7 | 52850 | 190.4 | 28.3 | 33.2 | 92.8 |
| | BCJ 28 | 48.2 | 40435 | 212.2 | 18.3 | 24.5 | 66.8 |
| | BCJ 29 | 29.65 | 41695 | 82.0 | 12.8 | 12.7 | 31.6 |
| | BCJ 30 | 35.15 | 51500 | 215.8 | 16.4 | 17.6 | 52.4 |
| | BCJ 31 | 35.25 | 49485 | 181.2 | 18.8 | 19.7 | 43.2 |
| | BCJ 32 | 34.45 | 48440 | 153.3 | 20.2 | 23.5 | 37.6 |
| | BCJ 33 | 19.2 | 47080 | 303.6 | 16.8 | 15.1 | 43.4 |
| | BCJ 34 | 15.75 | 40410 | 233.4 | 12.5 | 17.0 | 36.4 |
| | BCJ 35 | 22.35 | 54200 | 277.1 | 15.6 | 16.2 | 35.2 |
| | BCJ 36 | 22.25 | 49045 | 253.3 | 15.3 | 15.3 | 39.1 |
| | BCJ 37 | 28.7 | 48720 | 262.2 | 20.9 | 16.2 | 45.2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BCJ 38 | 50.5 | 44340 | 176.3 | 14.7 | 18.0 | 35.8 |
| BCJ 39 | 48.95 | 46595 | 230.4 | 21.6 | 20.5 | 59.5 |
| BCJ 40 | 47.45 | 34450 | 117.1 | 14.7 | 26.8 | 36.5 |
| BCJ 41 | 47.9 | 26070 | 149.5 | 17.1 | 26.0 | 45.1 |
| BCJ 42 | 50.7 | 34680 | 126.9 | 20.5 | 28.9 | 52.5 |
| BCJ 43 | 49.95 | 42765 | 88.6 | 17.8 | 22.3 | 32.5 |
| BCJ 44 | 44.5 | 30790 | 156.4 | 18.7 | 28.6 | 62.8 |
| BCJ 45 | 46.45 | 29980 | 153.8 | 17.7 | 29.9 | 46.9 |
| BCJ 46 | 41.35 | 37100 | 136.1 | 15.4 | 28.1 | 43.1 |
| BCJ 47 | 31.7 | 45575 | 255.8 | 15.7 | 17.6 | 37.4 |
| BCJ 48 | 23.7 | 47885 | 534.0 | 13.0 | 18.2 | 27.2 |
| BCJ 49 | 40.05 | 39975 | 404.3 | 21.4 | 16.7 | 58.2 |
| BCJ 50 | 36.1 | 43855 | 516.5 | 17.5 | 22.6 | 52.2 |
| BCJ 51 | 53.15 | 52800 | 142.8 | 18.1 | 34.1 | 51.8 |
| BCJ 52 | 27.65 | 40255 | 110.3 | 9.8 | 22.3 | 23.7 |
| BCJ 53 | 56.5 | 43505 | 159.0 | 18.3 | 42.8 | 80.0 |
| BCJ 54 | 46.3 | 42300 | 138.5 | 18.6 | 27.0 | 55.5 |
| BCJ 55 | 41.2 | 46350 | 160.6 | 23.0 | 28.1 | 54.8 |
| BCJ 56 | 94.1 | 59050 | 161.5 | 27.5 | 26.8 | 42.2 |
| BCJ 57 | 39.45 | 40070 | 165.1 | 12.1 | 29.9 | 43.9 |
| BCJ 58 | 30.85 | 47720 | 422.0 | 16.9 | 18.8 | 41.0 |
| BCJ 59 | 27.05 | 29380 | 350.7 | 10.5 | 29.0 | 47.2 |
| BCJ 60 | 41.05 | 53000 | 419.9 | 13.7 | 39.0 | 58.1 |
| BCJ 61 | 90.5 | 68950 | 636.0 | 27.1 | 26.7 | 86.0 |
| BCJ 62 | 33.75 | 50450 | 374.3 | 11.3 | 20.7 | 44.3 |
| BCJ 63 | 43.6 | 41255 | 265.7 | 17.4 | 30.5 | 69.2 |
| BCJ 64 | 31.45 | 26415 | 720.0 | 9.2 | 28.8 | 50.7 |
| BCJ 65 | 29.8 | 33405 | 1139.0 | 10.4 | 29.1 | 63.5 |
| BCJ 66 | 38.95 | 52500 | 375.1 | 14.3 | 23.1 | 46.9 |
| BCJ 67 | 42.5 | 51350 | 596.0 | 16.0 | 33.2 | 69.3 |
| BCJ 68 | 45.25 | 30815 | 383.0 | 13.8 | 30.9 | 63.1 |
| BCJ 69 | 42.75 | 29900 | 366.0 | 14.5 | 29.1 | 64.6 |

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Cana-de-açúcar na Jusante | CJ 1 | 97.4 | 53350 | 333.1 | 52.6 | 14.9 | 60.4 |
| | CJ 2 | 33.4 | 34190 | 95.5 | 15.7 | 15.7 | 45.9 |
| | CJ 3 | 5.9 | 4556 | 8.1 | 8.3 | 4.8 | 84.3 |
| | CJ 4 | 33.3 | 50800 | 92.3 | 16.3 | 5.2 | 30.4 |
| | CJ 5 | 63.1 | 29150 | 58.4 | 18.3 | 18.7 | 53.5 |
| | CJ 6 | 52.7 | 34130 | 43.3 | 11.2 | 26.2 | 20.5 |
| | CJ 7 | 79.0 | 50250 | 72.7 | 22.5 | 24.2 | 46.5 |
| | CJ 8 | 82.3 | 50650 | 55.1 | 20.7 | 19.1 | 25.6 |
| | CJ 9 | 51.2 | 38340 | 342.7 | 23.1 | 27.9 | 65.0 |
| | CJ 10 | 29.8 | 33430 | 70.6 | 12.3 | 17.0 | 34.6 |
| | CJ 11 | 33.8 | 32420 | 56.0 | 13.1 | 16.6 | 35.6 |
| | CJ 12 | 20.7 | 38205 | 211.0 | 15.9 | 13.8 | 46.2 |
| | CJ 13 | 15.5 | 36205 | 341.5 | 15.8 | 18.5 | 45.5 |
| | CJ 14 | 16.7 | 45205 | 281.2 | 13.4 | 19.4 | 30.4 |
| | CJ 15 | 24.6 | 38050 | 173.9 | 13.6 | 23.1 | 38.5 |
| | CJ 16 | 35.5 | 40915 | 223.5 | 10.5 | 22.5 | 50.5 |
| | CJ 17 | 28.6 | 48625 | 215.2 | 18.1 | 15.4 | 35.3 |
| | CJ 18 | 28.0 | 42115 | 360.0 | 17.2 | 18.3 | 47.4 |
| | CJ 19 | 27.8 | 42690 | 226.4 | 17.1 | 14.9 | 38.8 |
| | CJ 20 | 26.8 | 52000 | 303.7 | 17.3 | 9.3 | 36.6 |
| | CJ 21 | 27.2 | 48100 | 153.0 | 19.1 | 15.2 | 33.6 |
| | CJ 22 | 41.9 | 59200 | 208.8 | 12.5 | 11.6 | 39.0 |
| | CJ 23 | 34.5 | 44115 | 146.4 | 18.5 | 22.0 | 39.2 |
| | CJ 24 | 26.3 | 33435 | 253.7 | 14.2 | 20.8 | 39.4 |
| | CJ 25 | 32.0 | 16870 | 355.1 | 12.0 | 26.1 | 34.3 |
| | CJ 26 | 49.9 | 35695 | 219.8 | 17.4 | 25.6 | 56.1 |
| | CJ 27 | 33.7 | 22030 | 391.0 | 15.2 | 22.0 | 43.1 |
| | CJ 28 | 30.8 | 24295 | 214.0 | 16.3 | 19.8 | 40.3 |
| | CJ 29 | 37.2 | 27850 | 280.7 | 18.0 | 22.7 | 55.0 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CJ 30 | 36.7 | 31005 | 208.1 | 14.8 | 23.8 | 44.5 |
| CJ 31 | 34.2 | 23575 | 175.3 | 14.4 | 26.8 | 48.3 |
| CJ 32 | 39.3 | 32225 | 265.0 | 16.2 | 21.5 | 55.9 |
| CJ 33 | 13.6 | 42835 | 165.0 | 12.3 | 15.9 | 30.0 |
| CJ 34 | 19.5 | 18580 | 206.2 | 10.7 | 22.9 | 27.3 |
| CJ 35 | 36.1 | 44490 | 383.8 | 23.6 | 13.3 | 39.9 |
| CJ 36 | 30.1 | 27730 | 260.2 | 17.3 | 28.2 | 43.2 |
| CJ 37 | 30.2 | 29970 | 399.5 | 16.7 | 30.8 | 59.6 |
| CJ 38 | 28.8 | 34355 | 310.7 | 19.1 | 21.3 | 42.1 |
| CJ 39 | 34.6 | 47960 | 311.3 | 23.7 | 16.2 | 42.1 |
| CJ 40 | 37.0 | 35935 | 317.5 | 19.4 | 20.7 | 66.5 |
| CJ 41 | 34.8 | 44045 | 307.1 | 20.9 | 21.8 | 59.0 |
| CJ 42 | 50.8 | 48880 | 132.5 | 13.5 | 22.7 | 37.4 |
| CJ 43 | 38.9 | 42195 | 162.2 | 12.8 | 27.0 | 46.3 |
| CJ 44 | 27.1 | 18550 | 107.2 | 7.7 | 12.0 | 21.9 |
| CJ 45 | 45.6 | 56000 | 94.5 | 20.9 | 27.1 | 34.7 |
| CJ 46 | 34.8 | 38140 | 143.5 | 17.4 | 24.3 | 41.4 |
| CJ 47 | 28.1 | 22385 | 367.3 | 15.8 | 25.1 | 80.8 |
| CJ 48 | 110.1 | 50900 | 157.1 | 27.7 | 14.1 | 31.4 |
| CJ 49 | 28.2 | 23030 | 249.5 | 10.7 | 30.6 | 38.5 |
| CJ 50 | 33.6 | 40535 | 340.1 | 18.8 | 25.5 | 53.1 |
| CJ 51 | 36.2 | 47265 | 553.0 | 13.8 | 40.7 | 75.9 |
| CJ 52 | 27.9 | 28985 | 420.6 | 9.6 | 29.7 | 47.9 |
| CJ 53 | 32.9 | 31650 | 508.0 | 9.6 | 29.4 | 46.6 |
| CJ 54 | 27.7 | 28225 | 555.5 | 9.5 | 34.6 | 51.0 |
| CJ 55 | 75.6 | 62350 | 478.8 | 23.7 | 20.1 | 55.3 |
| CJ 56 | 37.7 | 39635 | 610.5 | 12.6 | 31.4 | 62.6 |
| CJ 57 | 36.6 | 35170 | 394.9 | 12.7 | 26.9 | 49.0 |
| CJ 58 | 51.0 | 52300 | 470.3 | 16.7 | 24.1 | 54.2 |
| CJ 59 | 24.6 | 28020 | 490.7 | 8.5 | 25.0 | 35.5 |
| CJ 60 | 27.1 | 34305 | 474.9 | 9.5 | 23.1 | 42.6 |
| CJ 61 | 33.2 | 39345 | 526.0 | 12.5 | 28.0 | 63.5 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CJ 62 | 30.3 | 40045 | 465.8 | 12.0 | 33.8 | 70.0 |
| | CJ 63 | 37.0 | 44365 | 582.5 | 14.4 | 28.7 | 66.1 |
| | CJ 64 | 45.5 | 34455 | 419.6 | 14.5 | 28.2 | 71.4 |
| | CJ 65 | 29.2 | 20175 | 320.0 | 8.7 | 26.9 | 68.8 |

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Sedimento de leito Montante | LM 1 | 28.65 | 17590 | 232.4 | 12.5 | 23.2 | 64.3 |
| | LM 2 | 28.80 | 22650 | 281.5 | 14.5 | 26.4 | 68.5 |
| | LM 3 | 17.85 | 20040 | 394.4 | 12.5 | 29.9 | 27.0 |
| | LM 4 | 17.85 | 20040 | 394.4 | 12.5 | 29.9 | 27.0 |
| | LM 5 | 13.55 | 12965 | 158.7 | 17.1 | 16.4 | 33.3 |
| | LM 6 | 15.00 | 17075 | 397.1 | 12.3 | 15.5 | 27.5 |
| | LM 7 | 42.30 | 24725 | 430.2 | 22.8 | 36.1 | 101.7 |
| | LM 8 | 40.15 | 20755 | 380.8 | 22.4 | 43.9 | 112.0 |
| | LM 9 | 27.50 | 25765 | 4059.0 | 16.6 | 30.2 | 51.8 |
| | LM 10 | 33.10 | 22135 | 2028.0 | 21.2 | 39.7 | 77.1 |
| | LM 11 | 55.60 | 30315 | 543.5 | 31.8 | 41.8 | 106.1 |
| | LM 12 | 61.40 | 32910 | 404.9 | 29.9 | 578.5 | 379.1 |
| | LM 13 | 48.20 | 31370 | 366.1 | 25.1 | 1017.5 | 374.3 |
| | LM 14 | 33.10 | 32055 | 1111.5 | 16.5 | 35.8 | 79.9 |
| | LM 15 | 34.15 | 28435 | 714.5 | 17.4 | 37.3 | 65.7 |
| | LM 16 | 14.90 | 35480 | 1087.0 | 10.9 | 32.1 | 47.2 |
| | LM 17 | 8.90 | 43030 | 283.8 | 8.7 | 60.1 | 51.2 |
| | LM 18 | 31.15 | 22480 | 325.5 | 8.3 | 13.0 | 29.5 |

| ÁREA | id | Metal mg $kg^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cr | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Sedimento de leito a Jusante | LJ 19 | 33.1 | 35845 | 271.2 | 12.8 | 34.3 | 62.9 |
| | LJ 20 | 28.9 | 37640 | 5000 | 11.7 | 32.5 | 66.9 |
| | LJ 21 | 27.45 | 50850 | 955.5 | 15.8 | 23.2 | 52.1 |
| | LJ 22 | 42.7 | 49085 | 328.1 | 13.3 | 27.1 | 54.6 |
| | LJ 23 | 39.7 | 64200 | 1165.5 | 15.9 | 14.8 | 66.9 |
| | LJ 24 | 37.8 | 37230 | 335.3 | 14.8 | 30.0 | 53.9 |
| | LJ 25 | 35.8 | 55650 | 374.55 | 14.3 | 25.6 | 72.1 |
| | LJ 26 | 55.3 | 35900 | 171.0 | 15.9 | 24.2 | 76.4 |