



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA INORGÂNICA NA
INVESTIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL DE
SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU/PE, BRASIL**

EMANUELLE DA SILVA BEZERRA

RECIFE - 2021

EMANUELLE DA SILVA BEZERRA

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA INORGÂNICA NA
INVESTIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL DE
SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU/PE, BRASIL**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientador o Prof. Dr. Jandyson Machado Santos

RECIFE - 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B574a Bezerra, Emanuelle da Silva
Aplicação da geoquímica inorgânica na investigação da contaminação ambiental de sedimentos do Rio Ipojuca, Caruaru/PE, Brasil. / Emanuelle da Silva Bezerra. - 2021.
41 f. : il.
- Orientador: Jandyson Machado Santos.
Coorientador: Alex Souza .
Inclui referências, apêndice(s) e anexo(s).
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, 2021.
1. Metais. 2. Contaminação. 3. Sedimento. 4. Geoquímica. 5. Rio Ipojuca. I. Santos, Jandyson Machado, orient. II. , Alex Souza, coorient. III. Título

EMANUELLE DA SILVA BEZERRA

**APLICAÇÃO DA GEOQUÍMICA INORGÂNICA NA INVESTIGAÇÃO DA
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL DE SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA,
CARUARU/PE, BRASIL**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de
Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de
Pernambuco.

APROVADO EM ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jandyson Machado Santos (DQ – UFRPE)

Orientador

Prof. Dr. Alex Souza Moraes (DQ - UFRPE)

Coorientador

Prof. Dr. Kennedy Francys Rodrigues Damascena
(IFPE/Campus Afogados da Ingazeira)

Prof. Dr. André P. Liesen
(DQ/UFRPE)

RECIFE – 2021

DEDICATÓRIA

Dedico em primeiro lugar a Deus, sem ele nada disso seria possível, e a mim mesma por insistir e persistir até quando achei que não podia mais.

AGRADECIMENTOS

Este certamente é um dos momentos mais esperado por todos que ingressam em uma universidade, e sim é uma sensação tão bom quanto a que sentir ao entrar, não foi uma trajetória fácil e, para que eu chegasse até aqui eu tive pessoas como alicerce e não poderia deixar de enaltece-las.

Agradeço em primeiro lugar, obviamente, a Deus por ter guiado meus passos durante toda caminhada e me dado forças para enfrentar todos os obstáculos.

A minha família por insistirem e acreditarem em mim, até quando eu mesma não fiz.

Ao Prof. Dr. Jandyson Machado Santos, por ter sido um orientador incrível, cobrando quando necessário, mas sempre incentivando, elogiando, transmitindo conhecimento, sempre paciente e compreensivo com minhas falhas. Gratidão.

A Ana Flávia, por todo apoio e paciência, sem ela seria muito mais difícil concluir esta última etapa.

A uma grande amiga Ariadna Ísis, por todas as tardes e madrugadas de estudos juntas, por todas as idas a biblioteca, por todas as refeições no RU e por todo apoio nos momentos difíceis.

A UFRPE por ser palco e proporcionar experiências e momentos inesquecíveis.

A todos os meus amigos que me apoiaram e trilharam esta jornada comigo.

RESUMO

No estudo da contaminação de ambientes aquáticos, a caracterização química de sedimentos no contexto da geoquímica inorgânica de metais podem fornecer informações importantes, como o histórico de contaminação do ecossistema aquático, levando ao conhecimento da quantidade, da qualidade, do período e dos efeitos provocados pela contaminação, na maioria das vezes provenientes das atividades antrópicas. O presente estudo visa realizar a quantificação de metais por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) em sedimentos do Rio Ipojuca, trecho relacionado ao município de Caruaru, estado de Pernambuco, com intuito de identificar se há e qual o nível de contaminação, tendo como base os valores de referência de qualidade da Resolução CONAMA nº 454/2012. Os valores de Cr, Cu, Pb e Zn mostraram que os sedimentos estão com valores superiores ao Valor de Referência de Qualidade Nível 1 (VRQ1) para a maioria das amostras, o que indica que estão acima do limiar do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Além disso, para Cr e Zn, duas das amostras apresentaram concentrações superiores ao Valor de Referência de Qualidade Nível 2 (VRQ2), apontando para regiões com valores acima do limiar ao qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Seguindo o que cita a legislação da referida resolução, nove dos dez sedimentos estudados se enquadram na condição em que há a necessidade de se realizar ensaios complementares, como testes de ecotoxicidade, devido os valores acima do VRQ1 e VRQ2 indicarem uma contaminação potencial. Através dos métodos de análises estatísticas multivariadas (PCA e HCA/*heatmap*) foi obtida uma visualização crescente dos sedimentos menos contaminados aos mais contaminados, onde estes últimos estão localizados próximo aos polos urbanos de Caruaru, o que deixa claro que as atividades antrópicas é uma contribuidora deste desequilíbrio ambiental. Sendo assim, é possível concluir que há uma necessidade mais ampla do monitoramento ambiental no Rio Ipojuca quanto às concentrações de metais pesados no sistema aquático, para que haja uma avaliação contínua da sua qualidade e dos efeitos nocivos que a contaminação pode representar.

Palavras chaves: Metais; Contaminação; Sedimento; Geoquímica; Rio Ipojuca.

ABSTRACT

In the study about contamination of aquatic environments, the chemical characterization of sediments in the context of inorganic geochemistry with metal determination can provide important information, as the historic contamination of the aquatic ecosystem, leading to the knowledge of quantity, quality, period and effects caused by that contamination, most often from anthropic activities. The current study aims to achieve the quantification of metals by Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) of sediments from the Rio Ipojuca, in the stretch of the municipality of Caruaru, state of Pernambuco, in order to identify the level of contamination through these elements, based on the values of the quality guide described on the resolution of CONAMA nº 454/2012. The values of Cr, Cu, Pb and Zn revealed that the sediments are with values higher than the limit value of the Level 1 quality's reference (VRQ1) for the most samples, which indicates that they are above the determined level from which there is less probability of adverse effects on the biota. Furthermore, for the concentration of Cr and Zn, two of the samples were found with concentrations higher than the limit value for the Level 2 quality's reference (VRQ2), leading to regions with values above the determined which there is a greater probability of adverse effects on the biota. In order to follow the resolution of CONAMA nº 454/2012, nine of the ten sediments studied fit the condition in which there is a need to carry out additional experiments, as ecotoxicity tests, due to the values above VRQ1 and VRQ2 indicate a potential contamination. Through the multivariate statistics analysis (PCA e HCA/heatmap) we have found a visualization that show a trend from less contaminated to more contaminated sediment, in which the most contaminated are located close to the urban centers of Caruaru City, pointing out that human activities are responsible for this environmental contamination. Thus, it is possible to conclude that there is a broader need for environmental monitoring of the Rio Ipojuca regarding heavy metal concentrations in the aquatic system, in a way that there is a continuous assessment of its quality and the harmful effects that the contamination may represent.

Keywords: Metals; Contamination; Sediment; Geochemistry; Rio Ipojuca.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA EM PERNAMBUCO.	16
FIGURA 2: MARGENS DO RIO IPOJUCA NO MUNICÍPIO DE CARUARU/PE	17
FIGURA 3: PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS NO RIO IPOJUCA, MUNICÍPIO DE CARUARU/PE	26
FIGURA 4: FEIRA DE CARUARU LOCALIZADA PRÓXIMA AO PONTO DE COLETA C4	26
FIGURA 5: GRÁFICO BIPLLOT DE PESOS E ESCORES DA PC1 VERSUS A PC2 PARA OS DADOS DA ANÁLISE DOS METAIS PESADOS REFERENTE AOS SEDIMENTOS COLETADOS NO RIO IPOJUCA, CARUARU/PE.	34
FIGURA 7: HCA/HEATMAP GERADO A PARTIR DOS DADOS DAS ANÁLISES CLÁSSICAS E NA ANÁLISE DOS METAIS PESADOS REFERENTE AOS SEDIMENTOS COLETADOS NO RIO IPOJUCA, CARUARU/PE.	37

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COORDENADAS REFERENTES AOS PONTOS DE COLETA DOS SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, MUNICÍPIO DE CARUARU/PE	25
TABELA 2: TEORES DOS METAIS DOS SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU/PE E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/2012	30
TABELA 3: TEORES DOS METAIS ANALISADOS EM SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA.	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Be	Berílio
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquico (do inglês, <i>hierarchical cluster analysis</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
K	Potássio
Li	Lítio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MO	Matéria Orgânica
Na	Sódio
Ni	Níquel
P	Fósforo

PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>principal component analysis</i>)
Pb	Chumbo
PCs	Componentes Principais (do inglês, <i>principal component</i>)
Sb	Antimônio
Sc	Escândio
Se	Selênio
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
Th	Tório
Ti	Titânio
Tl	Tálio
TN	Nitrogênio Total (<i>do inglês, total nitrogen</i>)
TOC	Carbono Orgânico Total (<i>do inglês, total organic carbon</i>)
V	Vanádio
U	Urânio
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	CAMPO DE ESTUDO.....	16
2.2	A geoquímica inorgânica de metais e os impactos ambientais	17
2.3	Contaminação de sedimento por metais	20
2.4	Análise Estatística Multivariada.....	22
3	OBJETIVOS	24
3.1	Objetivo geral	24
3.2	Objetivos específicos	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	CAMPOS DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS.....	25
4.2	Tratamento preliminar das amostras de sedimentos.....	27
4.3	Método de Digestão das Amostras e Análises por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	27
4.4	Análise exploratória de dados	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	Análise de metais dos sedimentos por ICP-OES.....	29
5.2	Análise de componentes principais (PCA)	33
5.3	HCA/Heatmap.....	36
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
	REFERÊNCIAS	41
	ANEXOS	43

1 INTRODUÇÃO

Um dos campos de estudo da geoquímica inorgânica é aquele que visa investigar amostras ambientais, como os sedimentos de sistemas aquáticos, visando avaliar o nível de contaminação por elementos não orgânicos, como os metais. Sabe-se que os metais pesados, principalmente o Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb), Zinco (Zn), entre outros, podem apresentar potencial de toxicidade quando estão acima de uma concentração mínima permitida, podendo causar danos subletais e letais para os seres humanos e o ambiente contaminado. Deste modo, investigações ambientais em geoquímica inorgânica tem uma grande importância devido as preocupações associadas aos impactos nocivos que esses metais podem causar ao meio ambiente e seres humanos.

Nesse contexto, o campo de estudo dessa pesquisa se trata de um dos sistemas aquáticos mais importantes do estado de Pernambuco, que é o Rio Ipojuca, no trecho do município de Caruaru. Historicamente, é conhecido por ser um dos rios mais poluídos do estado e que possui uma grande movimentação de pessoas em suas margens. Assim, um estudo geoquímico inorgânico dos seus sedimentos poderá fornecer informações se o sistema aquático está contaminado por metais e qual o nível dessa contaminação, indicando quais os metais envolvidos e quais os riscos que pode apresentar para o meio ambiente e para a população local.

A avaliação dos níveis de contaminação para este estudo é baseada nos parâmetros estabelecidos na literatura e pela norma regulamentadora CONAMA nº 454/2012 de 1º de novembro de 2012, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional, onde se é considerada como norma regulamentadora para a avaliação da concentração de metais em sedimentos.

Assim, esta é uma pesquisa empírica e teórica, onde foi realizada coletas de amostras dos sedimentos no campo de estudo, submetidas em seguida ao tratamento preliminar e preparo de amostras, para posteriormente serem analisadas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para obtenção da concentração de metais. Os dados mostrados aqui também podem servir como um alerta para os impactos da contaminação baseado nas atividades antrópicas realizadas sem responsabilidade ambiental e sem seguir as normas de descartes estabelecidas pelos órgãos responsáveis.

Ciência e a Cultura (UNESCO), é o maior centro de artes figurativas da América Latina (CONDEPE, 2005; MESQUITA e ANDRADE, 2006).

De forma geral, a água da bacia do Rio Ipojuca é utilizada principalmente para: abastecimento humano, agropecuária, pesca e abastecimento de indústrias (CONDEPE, 2005). Quanto às atividades industriais, estão associadas aos setores: químico, sucroalcooleiros, produtos farmacêuticos, borracha e têxtil (SRHE, 2011). Porém, a degradação das suas margens é evidente, possuindo grande quantidade de lixo (Figura 2), devido principalmente a ocupação populacional desordenada. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), com o último censo realizado em 2015, o Rio Ipojuca foi considerado o terceiro rio mais poluído do país, com 90% da água sendo esgoto. (OLIVEIRA, 2021)

Figura 2: Margens do Rio Ipojuca no município de Caruaru/PE



Fonte: Oliveira, 2021.

2.2 A geoquímica inorgânica de metais e os impactos ambientais

A geoquímica é um campo da ciência que aplica os princípios da Geologia e da Química para solucionar problemas e possibilitar um conhecimento mais profundo dos fenômenos que ocorrem na natureza. Uma das ramificações da geoquímica é a geoquímica inorgânica, que é voltada para a compreensão da composição química de minerais e rochas, com base nas propriedades físicas e químicas dos elementos e seus átomos. (MASON, 1971)

O conceito de metal pesado segundo Geraldo Carvalho, em sua coleção *Química moderna*, se trata de um metal com massa específica superior a 5 g/cm^3 (LIMA, 2011). Santos (2005), define que metais pesados são metais tóxicos com massa atômica elevada. Porém, devido à falta de consenso da comunidade científica, nota-se que este é um conceito que ainda está em evolução.

Geralmente, os metais encontram-se presente no meio ambiente vinculados a outros componentes, assim como as rochas e minerais. Possuem diversas fontes, como: natural, industriais, esgotos domésticos, agricultura e poluição atmosférica. Apesar do potencial das fontes naturais, a grande contaminação por metais é oriunda da atividade humana.

As contínuas emissões das partículas de metais pesados produzidos pelo homem podem ser absorvidas por vegetais e animais, causando intoxicações em todos os níveis da cadeia alimentar, caracterizando como poluentes ambientais significativos, devido a sua toxicidade, sendo um problema de importância crescente. (Souza, A. K., 2018)

A contaminação por metais pode ocorrer nos solos, nos sedimentos e nas águas, causando problemas ambientais que podem ser de curto ou longo prazo. Nos solos e sedimentos os metais se acumulam ao longo do tempo, já na água, apresentam-se dissolvidos de forma temporária, pois é um ambiente de transição. A presença de metais em um corpo d'água pode afetar os seres que habitam aquele ambiente em duas formas:

A biomagnificação ou amplificação biológica consiste no aumento progressivo da concentração do metal à medida que se avança na cadeia alimentar. A bioconcentração decorre dos seguintes fatores: a necessidade de muitos seres do nível trófico anterior para alimentar um ser do nível trófico posterior e o contaminante não é metabolizável, mas é lipossolúvel, acumulando-se nos tecidos gordurosos dos seres vivos. (Braga et.al., 2002 apud Lima, 2011).

Os metais desempenham importantes funções no metabolismo dos seres vivos. Segundo Valls e Lorenzo (2002), alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres vivos, enquanto outros não tem funções biológicas relevantes, logo podem causar efeitos subletais e letais como danos

ao metabolismo. Este é um dos motivos que traz muitas preocupações sobre a contaminação por metais. A acumulação de metais nos solos, sedimentos, águas subterrâneas e nos organismos podem ter consequências danosas (MARKERT, et al., 1999 apud SOUZA, 2018).

Segundo Aguiar (2002), as principais causas de contaminação ambientais por metais são provocadas por desastres ambientais e acidentes, envolvendo ação antrópica. Nesses casos, a introdução de poluentes nos ambientes pode destruir o seu equilíbrio natural e até mesmo causar a exposição de populações humanas a riscos de saúde, pela ingestão de organismos contaminados (Fernandes et al. 1994 apud Loureiro et al. 2012). Esta contaminação por metais é algo bastante preocupante e o nível de toxicidade destes elementos depende de vários fatores (MOSCHEM; GONÇALVES, 2020).

A seguir serão descritos, brevemente, algumas informações e efeitos toxicológicos que a exposição de alguns metais pode causar aos seres humanos:

- Alumínio

Este elemento causa diminuição da absorção de minerais e por consequência, pode ocorrer a depressão no organismo, devido a interação direta com ácidos nucleicos, membranas e minerais essenciais, porém, isto só ocorre na ingestão de grande quantidade (SEGANTINI, 1996).

- Arsênio

É um metal altamente tóxico e pode causar vários sintomas como: náuseas, vômito, diarreia, dores abdominais, podendo também levar o contaminado ao estado de coma ou morte. Mesmo a exposição a pequenas quantidades pode levar ao estado de intoxicação crônica, com sintomas como: fraqueza, dores musculares, degeneração do fígado e dos rins (SEGANTINI, 1996).

- Cádmio

Este elemento é tóxico em várias formas de contato, ingestão, inalação e quando é injetável, causando nos contaminados sintomas como: alterações histológicas nos rins, fígado, pâncreas, ossos, etc. Quando a intoxicação é crônica, ou seja, o indivíduo é exposto a pequenas doses a longo prazo, um dos sintomas é a anemia (SEGANTINI, 1996).

- Chumbo

A contaminação pelo chumbo causa mais comumente os seguintes sintomas: disfunção renal tubular, anemia, dor de cabeça, tontura, convulsões e alucinações. Em crianças, os sintomas são mais severos, causando danos físicos no cérebro, culminando em enfraquecimento intelectual e hiperatividade (SEGANTINI, 1996).

- Cobre

O cobre embora seja essencial para o ser humano é também um elemento tóxico, embora seja rara, esta contaminação quando ocorre geralmente é por ingestão acidental, causando diarreia e vômito (SEGANTINI, 1996).

- Cromo

A contaminação por cromo pode afetar o crescimento, a mobilidade e a fertilidade. Em casos fatais foram encontradas ações hemorrágicas em alguns órgãos (SEGANTINI, 1996).

- Estanho

O estanho por ter uma baixa absorção é de rápida eliminação, se apresentado como um elemento que apresenta baixo risco toxicológico, porém, pode ocorrer intoxicação direta, podendo causar diarreia, vômito, dores abdominais e gosto metálico (SEGANTINI, 1996).

- Zinco

Apesar do zinco não ser aparentemente tóxico para o homem, se houver intoxicação direta por ingestão, os sintomas são: febres, vertigens e descoordenação muscular (SEGANTINI, 1996).

2.3 Contaminação de sedimento por metais

O termo sedimento vem do *latim* e significa “deposição ou aquilo que é passível de se depositar” (CONCEIÇÃO, 2004 apud MESQUITA, 2014). A capacidade dos sedimentos em acumular compostos é um dos motivos pelo qual tem sido há anos considerado como indicador de poluição por metais pesados, pois registram em caráter mais permanente os efeitos da contaminação. Essa

característica faz com que a caracterização de sedimentos seja de suma importância na avaliação dos níveis de contaminação de um sistema aquático.

Os sedimentos de fundo possuem uma importante contribuição no esquema de poluição dos rios por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais (FÁVARO et al., 2008 apud MESQUITA, 2014).

Os compostos encontrados nos sedimentos podem ser orgânicos como os inseticidas, ou inorgânicos como os metais pesados. A deposição dos metais pesados nos sedimentos dos rios deveria ser observada cuidadosamente num programa de monitoramento, de forma a avaliar sua dispersão, disponibilidade e absorção pela biota (MALM et al, 1989 apud SAMPAIO, 2003).

A poluição é considerada severa quando a velocidade de emissão poluidora é superior a capacidade do ambiente de assimilá-la. Os principais fatores responsáveis pela poluição ou outro tipo de deterioração ambiental são devido à combinação dos efeitos da população, desenvolvimento e tecnologia (Meadows et al., 1992, in Salomons e Forstner, 1984 apud Ferreira R. J. S., 2001).

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos são constituídos por uma fase mineralógica com partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química. Devido a ação do homem, os mecanismos de formação natural dos sedimentos vêm sendo alterados e de acordo com Locatelli et al. (1998), metais como cobre, chumbo, cádmio, zinco e mercúrio estão fortemente associados aos sedimentos, por este motivo que a determinação da concentração destes elementos fornece informações importantes, como o histórico de contaminação do ecossistema aquático, levando ao conhecimento da quantidade, da qualidade, do período e dos efeitos provocados pela contaminação, dados resultantes da associação sedimento-contaminante. Embora tenham causas naturais, as alterações ambientais podem ser agravadas pelas atividades antrópicas decorrentes do uso e ocupação do solo, destacando-se o desmatamento, as práticas agrícolas, a mineração e a urbanização (MEDEIROS et al., 2009 apud AMARAL et al., 2014).

Apesar dos metais estarem presente de forma natural, existem outras fontes de entrada desses elementos nos sistemas aquáticos diferentes daquelas

provenientes da alteração das rochas e dos solos (PEREIRA et al., 2007), sendo possível citar principalmente as oriundas das atividades antrópicas, certamente uma das fontes mais preocupantes no contexto de sustentabilidade ambiental. Então, como os sedimentos são um depósito fixo de metais (FURTADO et al., 2002; ESTEVES, 2011), é importante que haja um monitoramento com o intuito de prevenir ou remediar os possíveis impactos ambientais.

2.4 Análise Estatística Multivariada

O uso da estatística para interpretação de dados de metais em amostras ambientais é um recurso bastante utilizado e no presente trabalho foi empregado como nos estudos de Santos et al. (2010). A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *principal component analysis*) é um dos métodos estatísticos de múltiplas variáveis, onde é possível converter tabelas de dados experimentais em gráficos, onde os escores apresentam a composição das Componentes Principais (PCs, do inglês *principal component*) em função da distribuição das amostras, e os pesos apresentam esta mesma composição em função das variáveis, possibilitando assim mensurar a influência das variáveis em relação as amostras. Eles apresentam-se distribuídos ao longo dos novos eixos ortogonais, que se baseiam nas semelhanças das amostras com suas respectivas variáveis (BEEBE et al., 1998 apud OLIVEIRA, 2021)

A PCA agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, ou seja, são agrupados de acordo com o seu comportamento, suas características, dentro da população, onde cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais que tem o propósito de reter o máximo de informação, em relação a variação total contida nos dados, sendo independentes entre si. (JOHNSON; WICHERN, 1998; HONGYU, 2015 apud HONGYU, et al, 2016).

Segundo Regazzi (2000) citado por Hongyu (2016), as técnicas de análise multivariada podem ser utilizadas para resolver problemas, como: reduzir a dimensionalidade das variáveis e agrupar os indivíduos (observações) pelas similaridades, podendo ser usada em várias áreas da ciência como, por exemplo, em ecologia, biologia, agronomia, química, psicologia, medicina, engenharia florestal, entre outras.

Outra ferramenta de análise estatística multivariada, se trata da Análise de Agrupamentos Hierárquico (HCA, do inglês *hierarchical cluster analysis*), que é uma metodologia exploratória que visa evidenciar similaridades ou diferenças entre amostras em um determinado conjunto de dados, assim como a PCA. Assim, de forma bidimensional através do agrupamento em pontos, apresenta os dados conforme as semelhanças (PANERO et al., 2009 apud OLIVEIRA, 2021). Os resultados são apresentados na forma de um dendrograma que agrupa as variáveis em função da similaridade.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal aplicar uma abordagem de geoquímica inorgânica visando a análise de metais em sedimentos do Rio Ipojuca (município de Caruaru/PE), visando realizar uma investigação da contaminação ambiental.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar a coleta de dez amostras de sedimentos superficiais no Rio Ipojuca, no estado de Pernambuco, Brasil;
- Realizar o tratamento preliminar (secagem, desagregação e peneiramento) das amostras de sedimentos coletadas;
- Realizar o preparo de amostras e análises por ICP-OES, para identificação e quantificação de metais nas amostras de sedimentos;
- Realizar o processamento dos dados e aplicar as análises de estatística multivariada por PCA e HCA/*heatmap*;
- Determinar se há e o nível de contaminação por metais nos sedimentos do Rio Ipojuca, inferindo o grau de impacto ambiental, com base nos valores de referência de qualidade estabelecidos pela resolução CONAMA nº 454/2012.

4 METODOLOGIA

4.1 CAMPOS DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas no Rio Ipojuca, no trecho referente ao município de Caruaru, na região agreste do estado de Pernambuco, durante o mês de setembro de 2018 e são provenientes de um estudo prévio de Oliveira (2021). Conforme análise prévia realizada durante uma visita ao campo de estudo, foram escolhidos 10 pontos distintos de amostragem (Figura 3), onde foram coletadas amostras de sedimentos superficiais (0-10 cm) utilizando uma draga de Van Veen, que foram nomeadas de C1 a C10. As coordenadas e informações referentes aos pontos de coleta das amostras estão apresentadas na Tabela 1. As coletas foram feitas ao longo do rio em uma extensão de aproximadamente 7 km, em áreas de baixa e alta habitação populacional, com altos volumes de lixo, atividades industriais e presença de esgotos. O armazenamento dos sedimentos foi realizado utilizando frascos de vidro, que foram previamente lavados com solução Extran 5% e, em seguida, com água deionizada por três vezes.

Tabela 1: Coordenadas referentes aos pontos de coleta dos sedimentos do Rio Ipojuca, município de Caruaru/PE

Amostras	Latitude	Longitude
C1	8° 17' 17" S	35° 59' 35" O
C2	8° 16' 58" S	35° 58' 54" O
C3	8° 17' 37" S	35° 58' 44" O
C4	8° 17' 17" S	35° 58' 27" O
C5	8° 17' 18" S	35° 58' 10" O
C6	8° 17' 28" S	35° 58' 06" O
C7	8° 17' 13" S	35° 57' 52" O
C8	8° 16' 58" S	35° 57' 39" O
C9	8° 17' 08" S	35° 57' 16" O
C10	8° 16' 59" S	35° 56' 48" O

Fonte: Oliveira, 2021.

Figura 3: Pontos de amostragem de sedimentos no Rio Ipojuca, município de Caruaru/PE



Fonte: 'Oliveira, 2021.

De acordo com a Figura 3, as regiões de menor habitação populacional, estão localizadas nos pontos C1 e C10. Já as demais amostras, de C2 a C9, localizam-se em áreas com alta taxa de ocupação populacional. O ponto C4 se diferencia dos demais pontos, pois está localizado na parte central da cidade, próximo ao Parque 18 de Maio, local onde às quartas-feiras e sábados ocorre a Feira de Caruaru (Figura 4). Como é uma área relativamente pequena para o tamanho da movimentação causada pela feira, os comerciantes instalam-se também às margens do Rio Ipojuca (PERNAMBUCO, 2002).

Figura 4: Feira de Caruaru localizada próxima ao ponto de coleta C4.



Fonte: Migalhas, 2012

4.2 Tratamento preliminar das amostras de sedimentos

Após a coleta, as amostras foram transferidas para béqueres de vidros e secas a 60 °C em estufa de circulação por 48 horas. Em seguida, as amostras foram maceradas com auxílio de pistilo e almofariz, peneiradas (1 mm) e armazenadas em temperatura ambiente, acondicionadas em sacos plásticos, até o momento da extração e análise dos metais.

4.3 Método de Digestão das Amostras e Análises por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

O método de preparo de amostras e análises por ICP-OES foi aplicado em colaboração com a SGS Geosol Laboratórios Ltda. Para a determinação de metais, foi aplicado o preparo de amostras em 0,25 g de sedimento seco por meio da digestão ácida com 18 mL de água régia (HNO₃:HCl, 1:3, v/v). A digestão foi realizada em bloco digestor a uma temperatura de 85 °C durante 2 horas, em seguida filtrada e aferida para o volume de 25 mL, em balão volumétrico. As amostras passam por este processo de digestão ácida (ou abertura) visando decompor o material orgânico presente, promovendo a liberação dos metais para a forma de íons em solução ácida aquosa.

As amostras foram analisadas pela técnica de ICP-OES (modelo Optima 7300DV, Perkin Elmer, USA), onde é normalmente introduzida como uma solução, sendo nebulizada na forma de um fino aerossol que é, posteriormente, transportado para o centro do plasma onde, rapidamente sofre desolvatação, seguida da vaporização em nível molecular e dissociação em átomos, sendo alguns deles ionizados, tornando-os excitados no plasma para emitir radiação eletromagnética. Esta emissão de radiação aparece, principalmente, na faixa espectral do visível e ultravioleta, ocorrendo como linhas diretas, sendo separadas de acordo com seus comprimentos de onda dos elementos específicos (NOLTE, 2003). Assim, foram analisados por ICP-OES os elementos

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr.

4.4 Análise exploratória de dados

A PCA foi construída através do software Origin 8.0 no período de licença gratuita, utilizando os pontos de amostragem dos sedimentos e as diferentes variáveis Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr. Além dos resultados dos metais, dados das análises clássicas (TOC, TN, TOC/TN, MO e partículas finas (silte+argila)) dos sedimentos obtidos previamente por Oliveira (2021), também foram utilizados na avaliação. Com estes mesmos dados, também foi construído o HCA/Heatmap, utilizando o site: <http://www1.heatmapper.ca/expression>.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise de metais dos sedimentos por ICP-OES

Dos 37 metais analisados pela técnica de ICP-OES, um total de 21 metais foram detectados e suas concentrações estão descritas na Tabela 2, que também traz os valores de referência de qualidade da resolução CONAMA nº 454/2012. Assim, foi possível realizar a discussão acerca dos teores de metais por ponto de amostragem individual, verificando as concentrações absolutas com base nos Valores de referência de qualidade (VRQ) de Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota) (CONAMA nº 454/2012).

Tabela 2: Teores dos metais dos sedimentos do Rio Ipojuca, Caruaru/PE e valores de referência de qualidade da resolução CONAMA nº 454/2012

		SEDIMENTOS										VRQ1	VRQ2
	Elemento	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10		
%	Al	1,39	0,94	1,07	1,56	1,22	0,62	1,56	1,18	1,16	2,08	-	-
	Ca	0,28	0,90	0,63	1,16	0,80	1,34	2,10	2,35	2,88	0,81	-	-
	Fe	1,30	1,82	1,39	2,10	1,68	1,05	2,38	2,23	3,21	2,35	-	-
	Mg	0,32	0,21	0,28	0,38	0,37	0,16	0,33	0,28	0,31	0,37	-	-
	Mn	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,05	0,04	0,06	0,03	-	-
	Na	0,09	0,02	0,04	0,11	0,10	0,03	0,07	0,06	0,05	0,08	-	-
	P	0,05	0,12	0,11	0,20	0,14	0,10	0,43	0,24	0,15	0,30	-	-
	Ti	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	-	-
mg kg ⁻¹	Ba	168,00	198,00	197,00	234,00	206,00	91,00	240,00	166,00	142,00	306,00	-	-
	Co	5,00	5,00	4,00	5,00	6,00	4,00	7,00	6,00	9,00	9,00	-	-
	Cr	19,00	40,00	46,00	43,00	47,00	19,00	59,00	40,00	38,00	118,00	37,3	90,0
	Cu	9,00	45,00	31,00	74,00	56,00	42,00	78,00	165,00	85,00	117,00	35,7	197,0
	La	59,00	43,00	47,00	62,00	51,00	15,00	34,00	34,00	43,00	41,00	-	-
	Li	12,00	10,00	12,00	16,00	13,00	7,00	12,00	10,00	17,00	23,00	-	-
	Mo	<1	3,00	1,00	4,00	3,00	2,00	3,00	4,00	4,00	3,00	-	-
	Ni	7,00	10,00	9,00	18,00	13,00	12,00	17,00	23,00	20,00	22,00	18,0	35,9
	Pb	21,00	70,00	42,00	58,00	53,00	19,00	40,00	63,00	43,00	44,00	35,0	91,3
	Sr	37,00	35,00	44,00	61,00	55,00	35,00	89,00	74,00	84,00	61,00	-	-
	V	24,00	22,00	21,00	29,00	22,00	13,00	28,00	25,00	38,00	37,00	-	-
	Y	12,00	11,00	12,00	15,00	13,00	4,00	9,00	9,00	10,00	12,00	-	-
	Zn	36,00	99,00	126,00	273,00	181,00	110,00	332,00	271,00	151,00	231,00	123,0	315,0

VRQ1 (nível 1) = Valores de referência de qualidade CONAMA nº 454/2012; **VRQ2 (nível 2)** = Valores de referência de qualidade CONAMA nº 454/2012

Fonte: autora, 2021.

Ao analisar a Tabela 2, verifica-se que no ponto C1, nenhum dos elementos analisados apresentou teores acima dos valores orientadores estabelecidos pela CONAMA nº 454/2012. Logo, essa região não apresenta nenhum risco a biota e aos seres humanos. O sedimento C1 localiza-se em uma área de baixa ocupação populacional e com ausência de atividades industriais e com uma pequena predominância de vegetação, o que pode justificar os baixos teores encontrados.

Para todos os demais sedimentos, pelo ao menos um dos elementos analisados ficaram acima do VRQ Nível 1 e/ou 2. No ponto C2, os elementos Cr, Cu e Pb estão acima do nível 1, ou seja, acima do nível de baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. No sedimento C2, foi encontrado o maior valor para Pb, ultrapassando o VRQ1 estabelecido pelo CONAMA nº454/2012. De acordo com CETESB (2012) citado por Mesquita (2014) o Pb pode estar no ambiente por meio de atividades antropogênicas, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. No ponto C3 os elementos Cr, Pb e Zn também possuem um teor maior que o VRQ1.

Os elementos Cu, Cr, Pb e Zn no ponto C4 apresentam-se com um teor maior que o VRQ1, porém, abaixo do limiar do VRQ2. Como foi mencionado na metodologia, esta região C4 destaca-se por estar situada na parte central da cidade, próximo ao Parque 18 de Maio, local onde ocorre a feira a céu aberto, o que certamente contribui para a contaminação neste ponto, que apresentou valores acima do VRQ1 para alguns dos metais.

No ponto C5, os elementos Cu, Cr, Pb e Zn apresentam-se com um teor maior que o VRQ1, enquanto que para o ponto C6, obteve-se apenas um elemento acima do VRQ1, que foi o cobre ($42,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Ao analisar o ponto C7, os dados mostram que somente os elementos Cu, Cr e Pb estão acima do VRQ1. Porém, o valor de Zn na amostra C7 encontrasse acima do VRQ2, estando superior ao limiar causador de efeitos adversos a biota. O Zn chegou provavelmente ao sedimento através das indústrias e lixos urbanos, esta elevação era esperada pois este ponto de coleta localiza-se no centro do polo urbano. Segundo Maia (2003), as principais fontes antrópicas para o Zn têm relação com as atividades industriais como, metalúrgicas, galvanizadoras, mineradoras e agrícolas. (MAIA, 2003 apud TRINDADE et al., 2012)

Observou-se no ponto C8 e C9 que todos os elementos Cu, Cr, Ni, Pb e Zn estão acima do VRQ1, logo com uma indicação de contaminação acima do limiar de baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Ao analisar os dados para o ponto C10, verificou-se que os elementos Cu, Ni, Pb e Zn estão acima do VRQ1, mas, o elemento Cr está acima do VRQ2, pois o valor estabelecido pela CONAMA nº 454/2012 é de 90,0 mg kg⁻¹, sendo detectado na amostra a concentração de 118,0 mg kg⁻¹, logo há um forte indicativo de contaminação ambiental por este metal na região. A elevação deste elemento pode ser uma consequência da utilização de fertilizantes e pesticidas (Santos et al., 2002), já que este ponto encontrasse afastado do centro urbano, com predominância de vegetação e agricultura.

Também é possível fazer uma análise mais genérica de todo o campo de estudo com base na média dos valores de metais quantificados (Tabela 3) em comparação com os VRQ da Resolução CONAMA nº 454/2012. É possível notar na Tabela 3 que os quatro elementos químicos Cu, Cr, Pb e Zn encontram-se acima do VRQ1, isto é, que esses elementos apresentaram concentrações acima do limiar de efeitos adversos a biota, além disso, nenhum elemento apresentou teor acima do VRQ2.

Ao analisar os dados, foi possível notar que os sedimentos C1 e C6 apresentaram-se como as amostras menos contaminadas em comparação a todas do campo de estudo, onde C1 não indicou nenhum valor acima dos VRQ propostos pela CONAMA nº 454/2012. Em contrapartida, C7 e C10 apresentaram-se como as mais contaminadas, sendo as únicas amostras a apresentarem valores acima do limiar do VRQ2 para Zn e Cr, respectivamente. Logo, possuem alta probabilidade de efeitos adversos a biota, o que indica que há contaminação destas amostras por metais.

Dessa forma, a CONAMA nº 454/2012 cita que ensaios de ecotoxicidade são necessários quando a concentração de Pb for superior ao VRQ1 e se a concentração de qualquer outro elemento for superior ao VRQ2, como forma de melhor mensurar o real risco nocivo, o que já aponta que essas concentrações são um alerta de contaminação. Nesse ponto de vista, baseado no que foi apresentado nas Tabelas 2 e 3, todos os sedimentos (com exceção ao C1 e C6) apresentaram concentrações de um ou mais elementos que se enquadram na

necessidade da resolução de se realizar ensaios complementares, devido os dados de metais indicarem uma contaminação potencial.

Tabela 3: Teores dos metais analisados em sedimentos do Rio Ipojuca

		SEDIMENTO					
		Média	D.P.	Min.	Max.	VRQ1	VRQ2
%	Al	1,28	0,40	0,62	2,08	-	-
	Ca	1,33	0,84	0,28	2,88	-	-
	Fe	1,95	0,64	1,05	3,21	-	-
	K	0,22	0,05	0,11	0,28	-	-
	Mg	0,30	0,07	0,16	0,38	-	-
	Mn	0,04	0,01	0,02	0,06	-	-
	Na	0,07	0,03	0,02	0,11	-	-
	P	0,18	0,11	0,05	0,43	-	-
	Ti	0,04	0,01	0,03	0,05	-	-
mg kg ⁻¹	Ag	1,33	0,58	1,00	2,00	-	-
	Ba	194,80	58,87	91,00	306,00	-	-
	B	1,17	0,41	1,00	2,00	-	-
	Co	6,00	1,83	4,00	9,00	-	-
	Cr	46,09	27,79	19,00	118,00	37,30	90,00
	Cu	70,20	45,20	9,00	165,00	35,70	197,00
	La	42,90	13,53	15,00	62,00	-	-
	Li	13,20	4,49	7,00	23,00	-	-
	Mo	3,00	1,00	1,00	4,00	-	-
	Ni	15,10	5,67	7,00	23,00	18,00	35,90
	Pb	45,30	16,57	19,00	70,00	35,00	91,30
	Sn	19,50	7,78	14,00	25,00	-	-
	Sr	57,50	20,04	35,00	89,00	-	-
	V	25,90	7,52	13,00	38,00	-	-
	Y	10,70	2,98	4,00	15,00	-	-
	Zn	181,00	93,44	36,00	332,00	123,00	315,00

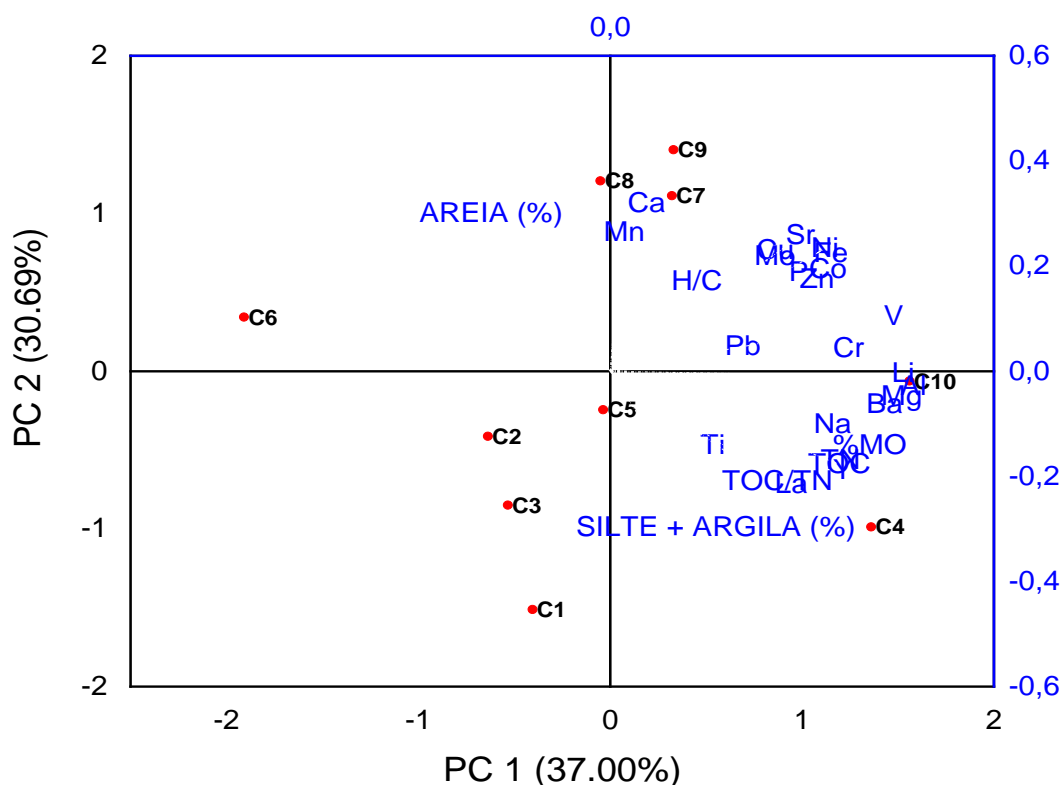
X̄ = Média / D.P. = Desvio padrão / Min. = Valores mínimos / Max. = Valores máximos / VRQ = Valores de referência de qualidade Nível 1 do CONAMA nº 454/2012.

Fonte: autora, 2021.

5.2 Análise de componentes principais (PCA)

A Figura 5 apresenta o gráfico *biplot* de escores e pesos das componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2, respectivamente) que exibem as tendências e similaridades entre as variáveis e as amostras de sedimentos do Rio Ipojuca. É importante destacar que os dados de análises clássicas dos sedimentos referente a fração granulométrica (areia e silte+argila), TOC, TN, TOC/TN, H/C, H e MO (Anexo A e B), foram obtidos previamente por Oliveira (2021) e também foram utilizados na avaliação. As duas primeiras componentes principais explicam 37,00% (PC1) e 30,69% (PC2) da variância dos dados, tendo uma variância acumulativa total de 67,69%.

Figura 5: Gráfico *biplot* de pesos e escores da PC1 *versus* a PC2 para os dados da análise dos metais pesados referente aos sedimentos coletados no Rio Ipojuca, Caruaru/PE.



Ao observar a PCA, nota-se que todos os metais apresentaram escores positivos na PC1. Analisando a PC2, nota-se que os sedimentos C7, C8 e C9 estão positivamente associados ao elevado percentual de areia, enquanto os sedimentos C1, C2, C3, C4, C5, e C10, que apresentaram escores negativos,

estão associados aos maiores percentuais de partículas finas (silte+argila). Assim, a PC2 parece diferenciar as amostras quanto a sua granulometria.

Associando aos dados de metais, nota-se que C1, C2 e C3 encontram-se em um quadrante diferente dos demais pontos, em relação ao fato que C1 e C3 possuem altas concentrações para La e Y, já C1 e C2 tem os maiores valores para Ti. No ponto C1 foi encontrado, além dos metais já citados, Na, Mg e Al, com base nos teores obtidos pelas análises que podem ser vistos na Tabela 2. Em relação a todos os metais em comum entre os três sedimentos (C1, C2 e C3), o C1 obteve os maiores teores para todos eles, isto já era esperado pois C1 apresentou um alto índice de partículas finas, e por terem uma grande área superficial, tendem a acumular mais metais em relação a sedimentos com alto teor de areia, por isso é possível perceber ao analisar o PCA que C1 está levemente afastado de C2 e C3, especialmente de C2, pois este sedimento é composto majoritariamente por partículas grossas (areia).

Percebe-se na PC2 um agrupamento dos pontos C7, C8 e C9, que são sedimentos com maior índice de partículas grossas (areia) e estão positivamente associados aos metais Mn e Ca, por apresentarem os maiores valores para estas variáveis. Também há semelhanças para os valores dos metais Sr, Ni, Mo, Mn, Fe e Ca. O sedimento C8 apresentou altos índice de Cu, ultrapassando o VRQ1 da CONAMA nº 454/2021, já no ponto C7 foi detectado o maior valor para P, porém, não há valores de referência de qualidade estabelecidos pela resolução para este elemento.

Através do gráfico de escores observa-se que os sedimentos C4 e C10 apresentaram também escores positivos ao longo do eixo PC1, estes sedimentos se destacaram por apresentarem associações com a maioria dos metais analisados: Li, Mg, Ba, Al, Na, La e Ti, assim como os teores de TOC, TN, TOC/TN, MO e partículas finas (silte+argila). Essas associações se devem ao fato de os sedimentos apresentarem os maiores valores para estas variáveis.

Também é possível notar que no primeiro quadrante há uma aglomeração de metais (Zn, Sr, Cu, Co, Fe, Ni, Mo e P), que está posicionada por apresentar os maiores valores. Estes metais encontram-se presentes, especialmente, nos sedimentos C4 e C10, com os maiores ou um dos maiores

valores, porém, alguns dos elementos destacam-se por ultrapassarem os VRQs estabelecidos pela CONAMA n° 454/202, como o Zn e o Cu, que em ambos os sedimentos ultrapassou o VRQ1, assim como o Ni, que no sedimento C10 também ultrapassou o VRQ1.

Ao analisar a Figura 5 também se percebe que o sedimento C10 encontra-se associado a vários metais, isto ocorre porque neste sedimento foi detectado os maiores valores para Li, Ba, Mg, Al e Cr, sendo constatado que esta amostra é a mais contaminada de todas as analisadas no campo de estudo. Alguns metais destacam-se por ultrapassarem os VRQ da CONAMA 454/2012, como o Li que ultrapassou o VRQ1, e o Cr que ultrapassou o VRQ2, ou seja, possui alta probabilidade de causar efeitos adversos a biota, o que desperta preocupações, pois segundo Florian et al. (1998) o Cr é considerado um elemento de alto risco ao ambiente. Para Ba, Al e Mg, foram identificados os maiores valores também em C10, porém, não são valores estabelecidos pela resolução CONAMA 454/2012.

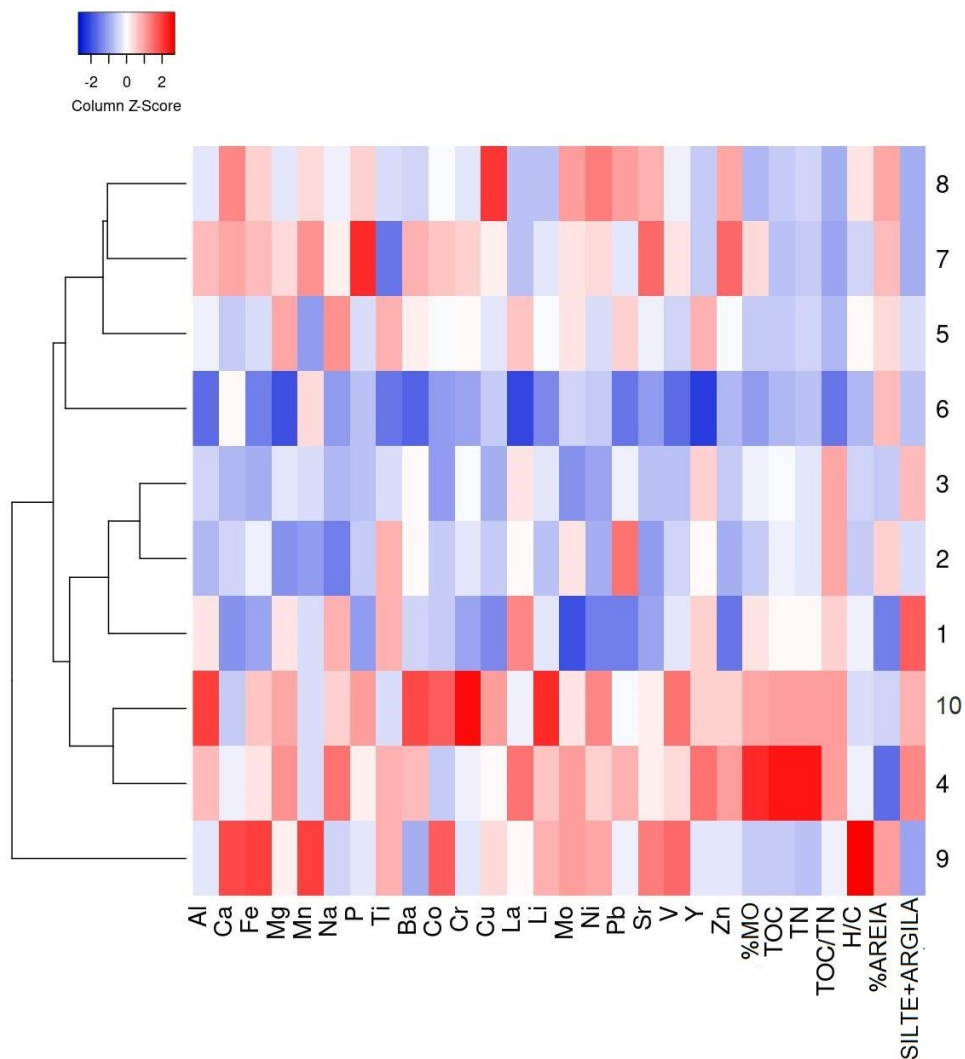
Em contrapartida, o sedimento C6 isolou-se dos demais, apresentando escore negativo na PC1 por apresentar as menores concentrações para todos os metais analisados e para os teores de MO, TOC, TOC/TN e H/C. Tornando esta amostra a menos contaminada de todo o campo de estudo, juntamente com o sedimento C1, como já mencionado anteriormente.

Por fim, a PCA reforça a interpretação dos resultados obtidos nas análises de metais do tópico anterior, mostrando os sedimentos que estão com maior ou menor contaminação, na direção da PC1 da esquerda para a direita, onde o C6 é o sedimento menos contaminados e o C10 o mais contaminado. O resultado obtido em relação a amostra mais contaminada C10, converge com o esperado, já que este ponto, seguindo o curso do rio, se localiza ao final da região estudada, o que pode ser explicado pelo acúmulo de aporte de metais provenientes de toda a região urbana e industrial do município de Caruaru.

5.3 HCA/Heatmap

Segundo Oliveira (2021) o HCA/heatmap é uma representação gráfica que se apresenta na forma de mapa de calor onde as cores mais quentes (tons avermelhados) indicam pesos maiores (altos valores), enquanto as cores mais frias (tons azulados) indicam pesos menores (baixos valores). A Figura 6 mostra o HCA/heatmap gerada para as variáveis e amostras de sedimentos coletadas no Rio Ipojuca. Através das tonalidades avermelhadas (maior peso) observou-se quais variáveis exerceram maior influência sob as amostras coletadas.

Figura 6: HCA/heatmap gerado a partir dos dados das análises clássicas e na análise dos metais pesados referente aos sedimentos coletados no Rio Ipojuca, Caruaru/PE.



É perceptível que o ponto C7 apresentou tons vermelhos mais intenso que nos demais pontos para os elementos P, Zn e Sr, o que significa que foi

encontrado os maiores valores, como também, apresenta um tom avermelhado para o teor de areia. É possível notar semelhanças entre os pontos C7 e C8 com tonalidade vermelha, para os metais Ca, Sr e Zn, porém, C8 destaca-se com um tom vermelho intenso para o metal Cu, ou seja, neste ponto foi detectado o maior valor para este metal.

Esses resultados confirmam os resultados obtidos pela PCA, onde foi facilmente verificado um agrupamento formado por C7, C8 e C9, onde este último apresenta semelhanças nos valores referentes aos metais Sr, Ni, Mo, Mn, Fe e Ca, diferenciando-se com maior intensidade para a variável H/C, como mostra a Figura 6 através da maior intensidade avermelhada para esta variável no ponto C9.

Através da presença majoritária de tons avermelhados nos sedimentos C4 e C10, é nítido que estes sedimentos possuem positivamente grande parte dos metais, sendo considerados os pontos mais contaminados das análises, porém, apesar dos altos valores de TN, TOC e %MO no sedimento C4, o sedimento C10 é considerado ainda mais contaminado, pois analisando o HCA é possível perceber, através dos tons avermelhados, que C10 possui outros metais com altos valores que estão com menor concentração em C4, como Li, Al e Ba. A mesma interpretação se dá para os teores de Cu e Co, que estão presentes no sedimento C10, como mostra através das cores vermelhas, com menores concentrações no ponto C4, como mostra os tons azulados. Estes resultados corroboram com os resultados da PCA que mostram a similaridade através da proximidade das amostras C4 e C10.

Observando o ponto C6, nota-se a presença majoritária de tons azuis, indicando que os metais Al, Fe, Mg, Na, P, Ti, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Y e Zn estão em baixa concentração, corroborando com o PCA, que também mostrou que a amostra C6 é a menos contaminada de todo campo estudado.

Após as análises do HCA/*heatmap* fica claro que os resultados obtidos corroboram com os resultados obtidos na PCA, onde é possível concluir que o sedimento C10 é o mais contaminado devido aos altos valores para as concentrações da maioria dos metais analisados. Além disso, o sedimento C6 e

C1 são os pontos menos contaminados do local estudado, sendo indicado no HCA pela presença majoritária de tons azulados, que apontam menores concentrações para a maioria dos metais analisados, o que também converge com o que foi discutido na PCA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que as atividades antrópicas realizadas nas proximidades do Rio Ipojuca, como atividades industriais e descarte de esgotos doméstico, podem estar contribuindo com efeitos negativos para a biota local e seres humanos que fazem uso do sistema aquático.

As quantificações de metais realizadas nas amostras de sedimentos mostraram resultados relevantes em relação a comparação com valores de referência estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012 para alguns elementos, como o Cu, Pb, Ni e Zn, que ultrapassaram o VRQ1 para a maioria das amostras, ou seja, valores que estão acima do limiar de baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Além disso, as concentrações de Zn e Cr apresentaram valores acima do VRQ2 em alguns sedimentos, ou seja, acima do limiar para alta probabilidade de efeitos adversos a biota.

Em todos os dez pontos de amostragem analisados, os sedimentos mais contaminados estão localizados próximo aos polos urbanos, o que deixa claro que as atividades antrópicas é uma forte causadora deste desequilíbrio ambiental, que pode trazer graves danos a vida humana e animal. Ainda, o ponto mais contaminado foi o sedimento C10, que está localizado ao final do curso do rio, com contaminação possivelmente oriunda de atividades antrópicas feitas ao longo do município, onde os contaminantes foram carregados e acumulados na região coletada.

Considerando todos os dados apresentados neste trabalho, é possível concluir que há uma necessidade de monitoramento ambiental no Rio Ipojuca quanto às concentrações de metais pesados no sistema aquático, para que haja uma avaliação contínua da sua qualidade e dos efeitos nocivos que a contaminação pode representar, permitindo que seja tomada as medidas necessárias para prevenção ou remediação do rio.

REFERÊNCIAS

OLIVEIRA, A. F. B. **Avaliação da contaminação antropogênica por esteróis em sedimentos das regiões urbanas e industriais do estado de Pernambuco Brasil**. 2021. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Recife, 2020.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química nova na escola**. v. 33, n. 4, p. 199-205, nov. 2011.

SANTOS, Wildson Luiz Pereira dos (coord.), **Química & Sociedade**, v. único, São Paulo: Nova Geração, 2005. USBERCO, João; Salvador, Edgard.

MOSCHEM, J. C.; GONÇALVES, P. R. Impacto Toxicológico de Metais Pesados: Uma Análise de Efeitos Bioquímicos e Celulares. **Health and Biosciences**, v.1, n.2, ago. 2020.

SEGANTINI, E. Aspectos toxicológicos da contaminação por metais pesados no ser humano, **ITAL**, v. 8, n.5, p. 1- 5, setembro/outubro, 1996.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão - GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Catalão, 2014.

SAMPAIO, A. C. S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto Paraguai**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal de Mato Grosso do Sul. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. Campo Grande, p.113. 2003.

FERREIRA, R. J. S. **Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da bacia do baixo Itajaí-Açu**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

MEDEIROS, G. A.; ARCHANJO, P.; SIMIONATO, R.; REIS, F. A. G. V. Diagnóstico da qualidade da água na microbacia do Córrego Recanto, em Americana, no Estado de São Paulo. **Geociências**, São Paulo, UNESP, v. 28, n. 2, p. 181-191, 2009.

AMARAL, A. A.; PIRES, S. C.; FERRARI, J. L. Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, **Revista Agro@mbiente On-line**, Estado do Espírito Santo, v. 8, n. 2, p. 194-203, maio-agosto, 2014.

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

FURTADO, A. L. S.; CASPER, P.; ESTEVES, F. A. Methanogenesis in an impacted and two dystrophic coastal lagoons (Macaé, Brazil). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 195-20, 2002.

SANTOS, J. B.; QUEIROZ, A. F.S.; CELINO, J. J. Estatística multivariada de metais em sedimentos superficiais de manguezais na porção norte da Baía de todos os santos, Bahia. **Cadernos de Geociências**, v.7, n. 2, p. 80-87, novembro 2010.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; JUNIOR, G. J. O. Análise de componentes principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S - Engineering and Science**, (2016), 5:1.

NOLTE, J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide; **Willey-VCH: Weinheim**, p.281, fevereiro 2003.

TRINDADE, W.M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. Concentração de metais pesados e sedimentos do Rio São Francisco entre três Marias e Pirapora -MG: Geoquímica e classificação de risco ambiental, **Geonomos**,20(1), 64-75, maio 2012.

BRAGA, C. C.; JOÃO CABRAL, J. B. P.; LOPES, S. M. F.; OLIVEIRA, S. F.; ROCHA, I. R. Qualidade dos sedimentos em relação à presença de metais pesados no reservatório da usina hidrelétrica de Caçu – GO. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.11, n.3, 2018.

ANEXOS

ANEXO A: Teor de matéria orgânica, teores de TOC, TN, H e razões atômica H/C, TOC/TN, TN, TOC dos sedimentos coletados no Rio Ipojuca

Amostra	Areia (%)	SILTE total (%)	Argila (%)	SILTE + Argila (%)
C1	55,78	24,67	13,46	38,13
C2	86,95	5,23	5,23	10,45
C3	69,69	5,91	19,7	25,61
C4	52,04	23,73	7,91	31,64
C5	86,53	6,78	3,88	10,66
C6	91,81	1,71	5,12	6,83
C7	90,59	2,01	1,61	3,62
C8	94,06	3,66	0,41	4,07
C9	96,91	0,41	1,23	1,64
C10	72,14	21,04	5,26	26,3

Fonte: Oliveira, 2021.

ANEXO B: Teor de matéria orgânica, teores de TOC, TN, H e razões atômica H/C, TOC/TN, TN, TOC dos sedimentos coletados no Rio Ipojuca

Amostra	%MO	%TOC	%TN	TOC/TN	%H	H/C
C1	5,31 ± 0,25	1,06	0,12	8,91	0,16	1,79
C2	2,77 ± 0,15	0,91	0,09	9,92	0,04	0,52
C3	3,99 ± 0,22	0,92	0,10	9,69	0,08	1,01
C4	10,53 ± 0,5	3,53	0,35	10,11	0,58	1,98
C5	2,70 ± 0,05	0,43	0,07	5,82	0,09	2,44
C6	1,48 ± 0,10	0,21	0,05	4,11	<LD	N.C
C7	5,36 ± 0,52	0,32	0,06	5,47	0,02	0,80
C8	2,37 ± 0,22	0,39	0,07	5,68	0,10	3,23
C9	2,96 ± 0,16	0,39	0,05	7,46	0,33	10,34
C10	6,94 ± 0,62	2,07	0,21	9,97	0,24	1,36

MO = Matéria orgânica; TOC = Teor de Carbono; TN= Teor de Nitrogênio; H= Hidrogênio; LD= Limite de detecção; N.C = Não calculado (um ou mais componentes da razão estão abaixo do limite de detecção).

Fonte: Oliveira, 2021.