

Caracterização geoquímica e ambiental através de ferramentas multivariadas na Bacia Hidrográfica do Rio Una – PE

Geochemical and environmental characterization using multivariate tools in the Una River Basin - PE

Daniel Pereira de Morais¹; Alex Souza Moraes²; Victor Casimiro Piscoya³; Romildo Morant de Holanda⁴; Fabrynne Mendes de Oliveira⁵; Júlio Silva Corrêa de Oliveira Andrade⁶

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife - PE, Brasil. Email: daniel2018morais@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7615-6920>

² Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife/PE, Brasil. Email: alex.moraes@ufrpe.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9944-5189>

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Tecnologia Rural, Recife - PE, Brasil. Email: victor.piscoya@ufrpe.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1875-9771>

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Tecnologia Rural, Recife - PE, Brasil. Email: romildo.morant@ufrpe.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7945-3616>

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife - PE, Brasil. Email: fabrynmendes@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9944-5189>

⁶ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Tecnologia Rural, Recife - PE, Brasil. Email: julio.andrade@ufrpe

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5549-2480>

Resumo: Conhecer a dinâmica dos componentes químicos no sistema do solo é imprescindível para evitar a evolução de possíveis contaminantes. A Bacia Hidrográfica do Rio Una, localizada na porção sul do estado de Pernambuco, sofre influências negativas quanto ao uso e ocupação do solo, isso oferece risco a sua sustentabilidade ecológica. Verificou-se a necessidade de estudar o comportamento geoquímico dos solos da bacia hidrográfica como estratégia geoambiental para estimar sua vulnerabilidade e perspectivas de uso e ocupação. Foram analisadas vinte amostras extraídas do Atlas Geoquímico de Pernambuco, no interior da bacia, as quais serviram como base para o desenvolvimento da pesquisa. Os elementos químicos: Al, Ca, K, Mg, P, S, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Ce, Co, Cs, Ga, Hf, Mn, Mo, Nb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y e Zr, foram colocados em evidência, assim, seguiram para o estudo da estatística descritiva, multivariada e construção de mapas de isotores dos metais pesados, pela técnica de krigagem. Ficaram demonstradas possíveis contribuições antrópicas. Observou-se a formação de agrupamentos específicos entre os componentes do solo que serviram de base para o estabelecimento da relação háfnio/alumínio a qual exprime validade para as técnicas quimiométricas utilizadas.

Palavras-chave: Assinatura geoquímica; Análise multivariada; Rio Una.

Abstract: Knowing the dynamics of the chemical components in the soil system is essential in order to prevent the evolution of possible contaminants. The Una River Basin, located in the southern part of the state of Pernambuco, is negatively influenced by the use and occupation of the soil, which poses a risk to its ecological sustainability. There was a need to study the geochemical behavior of the watershed's soils as a geoenvironmental strategy to estimate their vulnerability and prospects for use and occupation. Twenty samples extracted from the Geochemical Atlas of Pernambuco were analyzed within the basin, which served as the basis for the research. The chemical elements: Al, Ca, K, Mg, P, S, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Ce, Co, Cs, Ga, Hf, Mn, Mo, Nb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y and Zr, were highlighted and then used to study descriptive statistics, multivariate statistics and the construction of heavy metal isopleth maps using the kriging technique. Possible anthropogenic contributions were demonstrated. The formation of specific groupings between the soil components was observed, which served as the basis for establishing the hafnium/aluminum ratio, which expresses the validity of the chemometric techniques used.

Keywords: Geochemical signature; Multivariate analysis; Una River.

1. Introdução

Observados os desafios existentes na garantia da disponibilidade e qualidade de água, recurso essencial da vida, o bom uso e conservação dos solos apresenta-se como alternativa imprescindível para manutenção da qualidade ambiental. O uso do solo por humanos e animais, quando mal administrado, é capaz de interferir negativamente sobre a qualidade dos recursos ambientais (PIERONI, et al 2019).

A avaliação e caracterização dos solos contaminados possui caráter desafiador devido a intensidade e variabilidade de químicos lançados sobre o meio ambiente (FERNANDÉZ, 2017). A mobilidade destes elementos pode ser influenciada pela área superficial específica, textura e densidade do solo, quantidade de matéria orgânica, composição mineralógica, natureza físico-química e teor de elementos-traço presentes no solo (OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998).

A despeito disso, surge a necessidade de conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema do solo e consequentemente desenvolver o monitoramento com vista à mitigação de impactos ambientais. Tal dinâmica é influenciada pela presença dos metais pesados, que traduzem indicação da qualidade ambiental (BARROS, 2010).

No começo do século XX, os métodos utilizados nesse tipo de estudo eram fundamentados na estatística clássica, onde parâmetros como a média e o desvio padrão eram empregados para representar um fenômeno, pressupondo a premissa central de que as variações entre diferentes locais eram aleatórias. (VIEIRA, 2000). Entretanto, Krige (1951), concluiu que a informação apresentada apenas pela variância não é suficiente para explicar o fenômeno em estudo. Para isso é necessário outro parâmetro, como por exemplo, a distância. Dessa forma surge o conceito da Geostatística, que leva em consideração a localização geográfica e a dependência espacial.

Nessa premissa, a análise geoquímica propõe o estabelecimento de relações entre os solos e possíveis contaminantes (naturais ou antrópicos), através da determinação da concentração de elementos químicos, tornando possível monitorar de forma quantitativa e qualitativa, estimando o fluxo de elementos durante o intemperismo, processo de lixiviação e/ou atividades sujeitas a passivos ambientais (CHADWICK et al., 1990).

A geoestatística, assim como a quimiometria, tem como objetivo encontrar e separar objetos em um grupo de dados similares, e também fornece a possibilidade de agrupamento multidimensional através de procedimentos científicos. Em muitas situações, torna-se necessário conhecer algumas características, principalmente quando se obtém mensuração de diferentes naturezas, pode-se assim aplicar o método de Análise de Agrupamentos quando há similaridades no conjunto de dados (VICINI, 2005).

A aplicação de ferramentas quimiométricas tornou-se nos últimos anos uma atividade essencial. Esse fato se dá principalmente diante da grande quantidade e natureza dos dados gerados, a partir da necessidade de extrair informações objetivas (PEREIRA, 2022). O processamento estatístico dos resultados consegue atuar diretamente na resolução de problemas em aplicações ambientais (FERNANDÉZ, 2017).

O presente estudo tem como objetivo a colaboração com a interpretação multivariada de resultados geoquímicos, em tentar elucidar com detalhes químicos a vulnerabilidade, perspectivas de uso e ocupação do solo e também melhorar a gestão das áreas de escassez hídrica da Bacia Hidrográfica do Rio Una - BHRU. Com base nisso, a caracterização da Bacia Hidrográfica tem como fundamental importância a gestão integrada dos recursos naturais, uma vez que os aspectos socioeconômicos, observados conjuntamente com as propriedades climáticas, pedológicas, geológicas e de uso e ocupação do solo, visam a melhoria das condições das atividades agrícolas, urbanas e industriais (MARTINS, 2004).

2. Metodologia

2.1 Área de estudo

A anotação química elaborada nesta pesquisa ocorreu na região geográfica da Bacia Hidrográfica do Rio Una - BHRU, a qual está situada entre 8°17'14" e 8°55'28" de latitude sul, e 35°07'48" e 36°42'10" de longitude a oeste de Greenwich. No espaço territorial das mesorregiões Agreste e Zona da Mata, estado de Pernambuco, Brasil. O curso do rio Una nasce a uma altitude de 900m, e tem de uma maneira geral a direção oeste-leste. Percorre aproximadamente 255km até o seu encontro com o Oceano Atlântico (Figura 1).

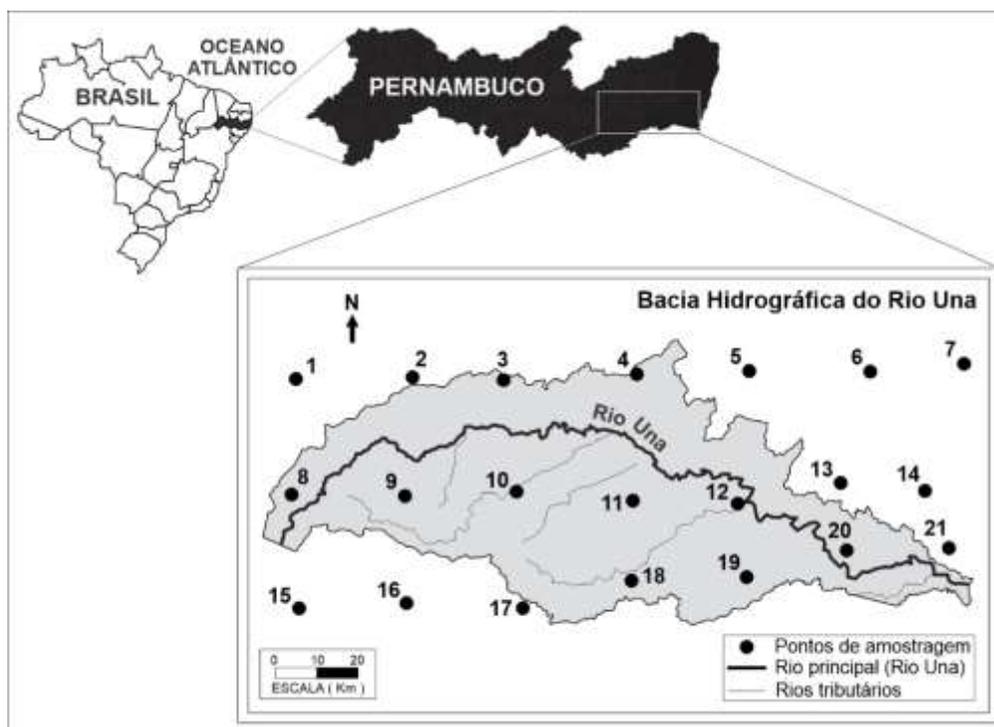


Figura 01 – Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio Una e os pontos de análises considerados
Fonte: Autores (2024)

A BHRU é representada, majoritariamente, por rochas cristalinas, com participação aproximadamente igualitária entre os migmatitos e os granitos. Eventuais falhas transcorrentes destrógiros ocorrem nesses migmatitos. A área sedimentar é representada por depósitos areno-argilosos de aluviões recentes, (SANTOS, 2013). Os solos na bacia hidrográfica do rio Una são do tipo Planossolos, Vertissolos, Neossolo e Latossolos Distróficos. Destacando-se que na porção semiárida, os solos têm no geral potencial de aproveitamento econômico com pastagem e com agricultura. Também se destacam solos rasos de baixa permeabilidade, e que apresentam excesso de água no período chuvoso e extremo ressecamento no período seco.

Alguns estudos sobre parâmetros morfométricos a partir de imagens de radar, dados de geologia de superfície mostraram que o Rio Una está implantado sobre três superfícies criadas por eventos sucessivos de soerguimento e erosão, as quais controlaram a compartimentação de sua bacia hidrográfica (FILHO, 2019).

A bacia do rio Una possui claramente dois comportamentos climáticos, apresenta-se quente e úmido, com totais anuais de precipitação elevados, superiores a 1.000 mm, (ARAÚJO, 2022).

Quanto ao uso do solo na Mesorregião Agreste predomina propriedades rurais onde se desenvolvem a policultura, pecuária leiteira e produção de cana-de-açúcar. Enquanto na Zona da Mata Sul, destacam-se a ocupação urbana e industrial de aços especiais, produtos eletrônicos, equipamentos para irrigação, barcos, navios, cascos para plataformas de petróleo, chips, softwares, automóveis, baterias e produtos petroquímicos (FERNANDÉZ, 2017).

2.2 Tratamento dos dados

Foram analisados os dados de 21 amostras dispostas na região geográfica da BHRU contidas no Atlas Geoquímico de Pernambuco, (LIMA *et al.*, 2017). Em seguida, destacou-se os elementos químicos (Al, Ca, K, Mg, P, S, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ba, Ce, Co, Cs, Ga, Hf, Mn, Mo, Nb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y e Zr).

Foram desenvolvidas análises estatísticas descritivas das amostras (média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação) a fim de avaliar os teores de metais.

Para avaliação da relação entre os elementos estudados, utilizou-se a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (AAH) como forma de avaliar as relações entre as concentrações elementares do conjunto de amostras de modo a buscar possibilidades de agrupamentos por características similares.

Para a construção dos mapas de isotores dos metais pesados foi utilizada a técnica de Krigagem ordinária pontual com interpolador a partir de semivariogramas, que estima o valor de uma variável, em uma posição $Z(x_i)$ não amostrada, a partir de uma pré-análise espacial do conjunto de amostras utilizando-se semivariogramas experimentais (SOARES, 2016). E com o objetivo de garantir a precisão das estimativas e a verificação das hipóteses necessárias, foi considerado amostras no interior e no entorno da Bacia Hidrográfica do Rio Una.

3. Resultados e discussão

Os resultados são apresentados inicialmente focando nos elementos químicos com efeito tóxico, também conhecidos como os metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). Assim, comparando-se com os valores de referência mais utilizados no Brasil pela (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) - CETESB (2001), que estabelece critérios de qualidade evidenciados na tabela 01, juntamente com os valores médios obtidos a partir das análises estatísticas descritivas.

Os metais Cr e Ni mantiveram-se acima da média percentual proposta pelos VRQ da CETESB. Em todos os pontos estudados identificou-se amostras pontuais de elementos acima dos valores de referência de qualidade, entretanto, apenas Cr e Ni possuem pontos indicadores sobrepostos aos valores de prevenção. Isso se deve ao fato de que dependendo do universo amostral, o seu valor médio pode ser deslocado para valores menores que a referência, resultando em uma coincidência estatística equivocada.

Tabela 01 – Valores de referência e valores médios dos metais pesados (ppm).

Parâmetros	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Nº de Observações	21	21	21	21	21	21
Média	1,10	46,50	7,47	15,21	12,98	23,15
Mediana	1,10	46,50	7,47	15,21	12,98	23,15
Mínimo	0,50	8,00	1,10	2,50	4,40	3,00
Máximo	5,00	95,00	25,00	41,20	28,60	85,00
Desvio Padrão	1,30	27,18	6,78	10,59	7,85	20,55
CV%	1,7	738,58	45,91	112,08	61,64	422,45
VQR CETESB	3,5	40	35	13	17	60
Valor de Prevenção	15	75	60	30	72	86

Fonte: Adaptado CETESB (2001).

Elementos-traço formam um grupo de elementos com particularidades específicas e de ocorrência natural no ambiente, compondo minerais acessórios de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamentos diferenciados quanto à sua função nos sistemas biológicos, uma vez que, diversos deles possuem essencialidade comprovada para as plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr III) e outros não apresentam funções biológicas (Pb, Cd e Cr IV). Os elementos-traço comumente estão associados a episódios de contaminação que afetam organismos vivos e o ecossistema como um todo, em muitos casos estes efeitos estão associados a contaminações antropogênicas (BIONDI *et al.*, 2011)

A distribuição dos metais no solo, depende da capacidade de adsorção durante o intemperismo; da geomorfologia; da hidrologia; e das barreiras geoquímicas, que impedem a maior dispersão de metais (Miller, 1997). Os metais podem ser transportados livres em solução, na forma de complexos ou associados aos minerais de argila e compostos orgânicos (Quantin *et al.*, 2002; Sommer *et al.*, 2000).

Para ressaltar os valores reais obtidos neste trabalho para a região geográfica em questão, foi confeccionado mapas de isotores com os metais pesados descritos. Assim, os teores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn são exibidos em forma de mapas de dispersão por krigagem no retângulo respectivo a área da Bacia Hidrográfica de estudo (Figuras 2 e 3).

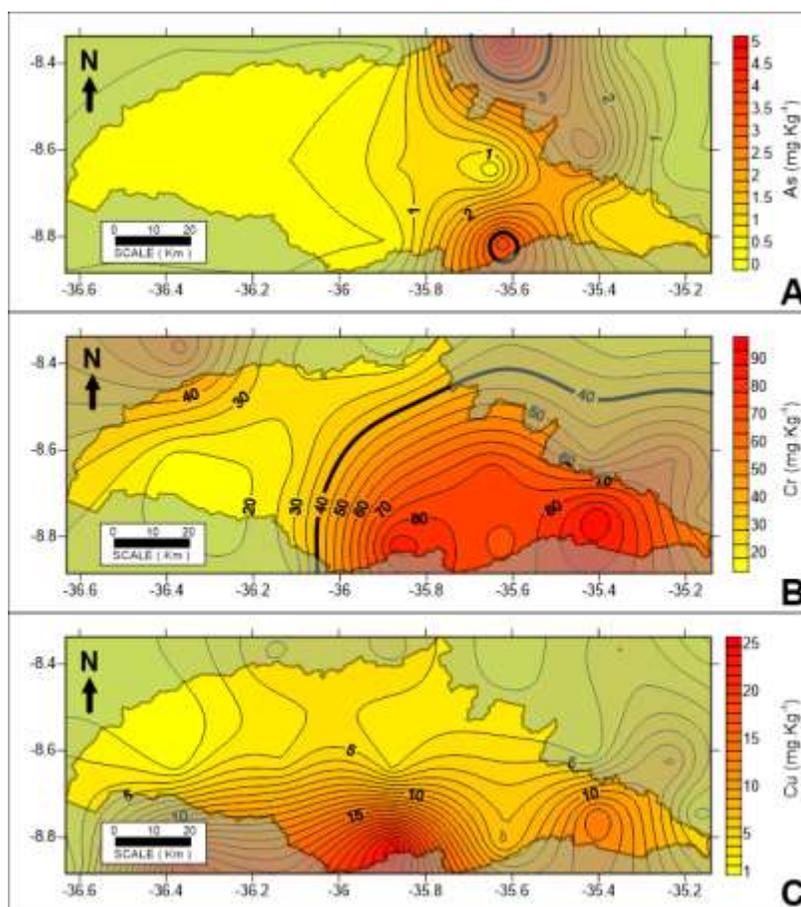


Figura 02 – Mapas de isoteores para o Arsênio(A), Cromo (B) e Cobre (C)
Fonte: Autores (2024)

O Arsênio é um elemento químico semimetálico acinzentado, quebradiço e com brilho metálico em seu estado elementar, que se apresenta naturalmente no ambiente formando complexos orgânicos e inorgânicos com diferentes estados de valência, -3, +3, 0 e +5, destacando toxicidade mais elevada nos compostos inorgânicos comparativamente aos compostos orgânicos (ATSDR, 2007).

Para o Arsênio, figura 2A, observa-se uma pequena região anômala, com teores acima da referência de 3,5 mg/kg na porção mais a sul da Bacia Hidrográfica com predominância de regiões agrícolas e aumento da densidade populacional. São consideradas fontes naturais para o As, o intemperismo do material de origem, por meio de processos físicos, químicos e biológicos e emissões vulcânicas (Alonso et al., 2014). Por fontes antrópicas, o As pode ser detectado em atividades com o uso de herbicidas, fertilizantes fosfatados, mineração, resíduos industriais e trabalhos relacionadas à preservação da madeira (Chirenje et al., 2003; Alonso et al., 2014; Roy et al., 2015).

O Cromo é frequentemente encontrado no solo de forma combinada com outros elementos, como o O, Fe, Pb, em forma de óxidos. O Cr pode existir em nove estados diferentes de oxidação, entretanto, as formas Cr³⁺ e Cr⁶⁺ são as mais comuns. O Cr trivalente, Cr(III), é a forma de Cr mais estável e existe naturalmente no ambiente, o Cr hexavalente, Cr(VI), provém essencialmente de fontes de poluição antrópicas. (CCME, 1999a).

Toda a região leste da bacia hidrográfica estudada possui forte interação com o Cromo, sugerindo, portanto, a grande disponibilidade de material argiloso, justificando a afirmativa de Ribeiro (2013), em que o Cr é fortemente adsorvido pelas partículas de argila, matéria orgânica e por outras partículas de carga eletronegativa.

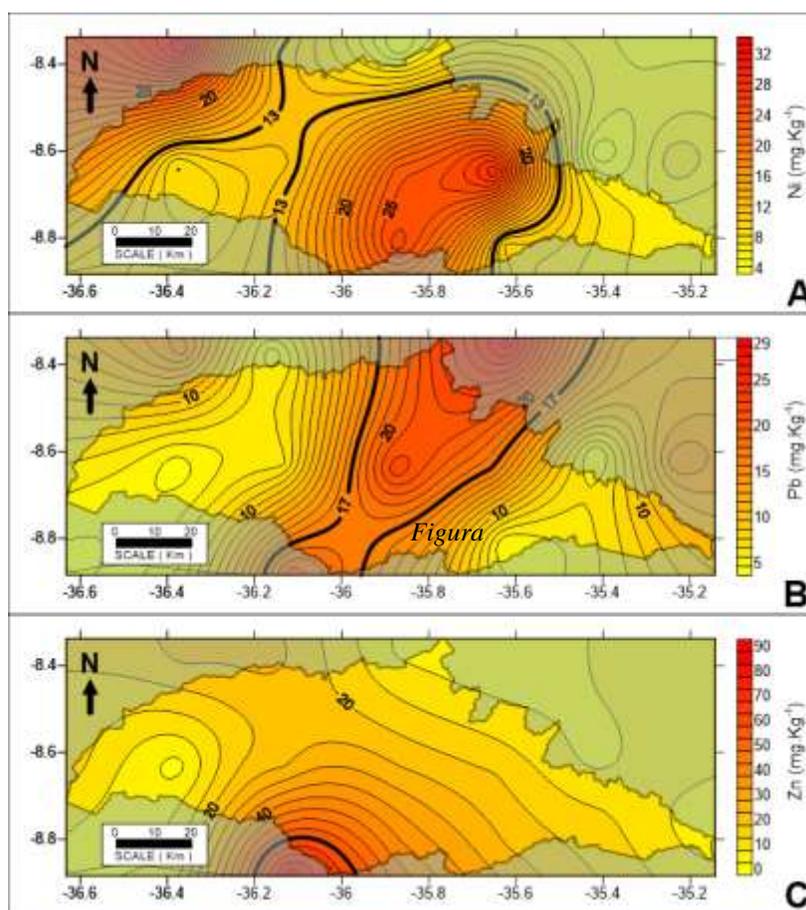
No estudo sobre fitorremediação de Costa et al., (2021) avaliaram a capacidade de bioacumulação de Cromo na espécie vegetal do girassol, constataram uma boa eficiência no potencial fitoextrator desta espécie quando cultivada em solo contaminado. Entretanto, o óleo extraído das sementes cultivadas nestas condições não é adequado para consumo humano, em virtude do alto teor de metal. Desse modo, a importância apresentada nesse contexto é de que o girassol pode

ser cultivado na região hidrográfica do rio como uma alternativa para recuperação da área, jamais como alternativa econômica.

Assim como o As, o Cr (VI) deriva de atividades potencialmente prejudiciais ao meio ambiente como a indústria metalúrgica (CCME, 1999), reafirmando a possível associação entre as fontes de poluição. Ribeiro (2013), afirma que os compostos sólidos de Cr (VI) são solúveis no solo e são extremamente móveis podendo sofrer processos de lixiviação para as águas subterrâneas.

O cobre, quando bivalente possui a capacidade de se combinar com vários ânions, além disso, migra sob forma de soluções de Cu e outros metais como Fe, Al e Mn, diminuindo, portanto, a mobilidade no solo (GOLDSCHMIDT, 1958); (RIBEIRO, 2013), isso justifica o Cu reduzido em resíduos sedimentares de algumas áreas da bacia apresentado na figura 2C.

O Cu possui uma considerada essencialidade para a nutrição básica de plantas, já que se configura com um dos sete micronutrientes mais importantes, porém grandes quantidades de Cu produzem um efeito tóxico capaz de ocasionar sérios problemas como anemia e distúrbios no sistema nervoso central e cardiovascular. Entretanto, a ausência de Cu em animais e humanos pode provocar desordens neurológicas, e por isto, também se caracteriza como essencial na nutrição humana e animal, se apresentando como componente importante e necessário em certas enzimas. (SILLANPAA, 1972). A concentração normal do cobre no solo é de 20mg/kg, com variações na faixa de 6 a 80 mg/kg (McBride, 1994).



03 – Distribuição Geográfica do Ni (A), Pb (B) e Zn (C).

Fonte: Autores (2024)

O níquel ocorre naturalmente no meio ambiente, entretanto, é rara sua presença na forma elementar (McGrath, S.P., 1995). O Ni apresenta uma forte afinidade com o Fe e o S formando compostos de sulfeto de Fe como a pentlandita [(Ni,Fe)9S8] em rochas ígneas, a millerita (NiS) e a ulmanita (NiSbS) em áreas mineralizadas. Também existem minerais ricos em Fe e Ni, que se podem ser encontrados de forma natural nos solos devido ao intemperismo da rocha (McGrath, S.P., 1995).

O Ni apresenta afinidade pela matéria orgânica devido a presença de agentes ligantes, substâncias húmicas ou grupos que formam complexos ou quelatos específicos com o Ni²⁺ (KABATA-PENDIAS, 2011).

As principais utilizações do Ni são a produção de ligas, incluindo o aço inoxidável de Ni, fabricação de baterias, eletrodos de soldadura e a produção químicos como sulfato de níquel, cloreto de níquel e alguns catalisadores (DEPA, 2005). Estes compostos podem contribuir de forma negativa para a contaminação do solo da BHRU, sendo descartados de forma ambientalmente incorreta por meio de efluentes líquidos ou através das emissões gasosas pelas indústrias que o utilizam.

A figura 3A demonstra a presença efetiva de Ni na região Oeste e central da região geográfica estudada. Assume, portanto, menor interação geoquímica com a argila e maior afinidade com minerais arenosos. McGrath (1995) propõe que o Ni associado a geologia do solo contém caráter mais efetivo em argilas, isso justifica a ideia de que o Ni presente na área da Bacia Hidrográfica do Rio Una é potencialmente proveniente de atividades antrópicas.

No meio ambiente, o Chumbo é raramente encontrado na sua forma elementar, sendo o íon 2+ o elemento predominante na natureza. Este é capaz de formar facilmente ligas metálicas com outros metais como o Cu e Zn.

Existem concentrações de Chumbo em áreas com alta densidade de plantação (Agreste), da região norte a sul na zona central do mapa de isoietas apresentado na figura 3B. Para os valores de referência de qualidade (17mg/kg) estabelecidos pela CETESB (2001), são ultrapassados pelos índices obtidos nas análises, (até 28,60mg/kg). Estas zonas de contaminação, ocasionadas provavelmente pela aplicação de produtos químicos nas plantações de batata doce, mandioca e banana, podem possibilitar a incorporação de metais aos cursos d'água, isto implica prejuízos ambientais para toda comunidade ecossistêmica aquática e terrestre ao longo da bacia hidrográfica, (MONTGOMERY, 2008).

Além da hipótese de contaminação proposta, há diversas fontes de emissões de Pb para a atmosfera, como incêndios florestais, queima de combustíveis fósseis e resíduos de produção animal. Nesse sentido, o Chumbo é depositado no solo através da precipitação quando o ambiente atmosférico está contaminado (RIBEIRO, 2013).

O Zinco possui elevada abundância na crosta terrestre. Entretanto, não se encontra na sua forma elementar no meio ambiente, sendo extraído do mineral esfalerita [(ZnFe)S]. (CCME, 1999b). Assim como o Cu, Zn é um elemento essencial na nutrição humana por estar efetivamente relacionado com as enzimas (PEAKALL E BURGER, 2003).

A figura 3C estabelece a distribuição do Zn no entorno da bacia hidrográfica, anota-se a sua distribuição uniforme no decorrer de toda área geográfica, considerando valores de referência inferiores aqueles estabelecidos pela legislação vigente, isto infere a ausência de contaminação por Zn. Esta ideia, baseia-se na afirmação proposta pela (CCME, 1999a) em que o Zn é um dos metais mais móveis no solo devido à sua elevada solubilidade na presença de soluções de solo com pH neutro ou ácido. Além disso, ao se apresentar no meio ambiente, o Zn permanece no solo, formando compostos insolúveis, tal fato, promove significativa preocupação ambiental.

Todos os elementos químicos analisados foram estruturados por meio do dendrograma abaixo (figura 04). Este diagrama visa representar graficamente a relação entre objetos ou grupos de objetos em uma análise de agrupamentos. Neste modelo, é respeitado uma hierarquia a partir da medida da distância entre eles. Quanto mais próximos os objetos estiverem uns dos outros, menor será sua distância de correlação.

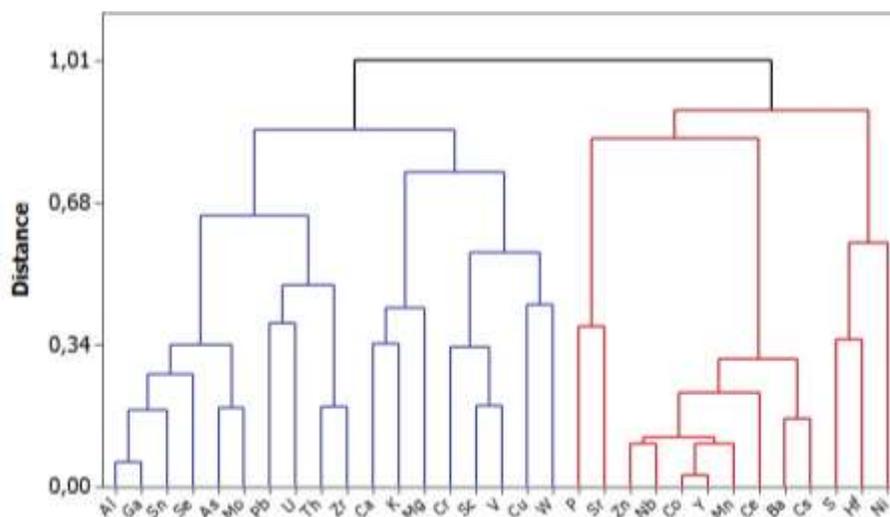


Figura 04 – Gráfico de agrupamento entre os químicos analisados

Fonte: Autores (2024)

O dendrograma compara a distribuição dos elementos químicos analisados distribuídos ao longo da BHRU, formando dois grupos distintos, sendo à esquerda no grupo 1, encontram-se os elementos com maior associação às partículas de argila (Al, Ga, Sn, Se, As, Mo, Pb, U, Th, Zr, Ca, K, Mg, Cr, Sc, V, Cu, W). E para o grupo 2, à direita do gráfico, estão os demais elementos, e que, por analogia à distribuição, considerando que o regime hídrico é bastante decrescente em direção à oeste, pode-se sugerir que, este grupo está relacionado à fração areia (P, Sr, Zn, Nb, Co, Y, Mn, Ce, Ba, Cs, S, Hf e Ni), corroborando com as informações propostas por (LIMA *et al.*, 2017). Uma forma de reduzir a dimensionalidade deste sistema com os diversos elementos químicos apresentados, foi utilizada a razão entre o Háfnio e o Alumínio, uma vez que esses elementos são pertencentes a cada um dos grupos observados no dendrograma. Assim, segundo Zaaboub 2016, que constatou que o aumento da relação Hf/Al pode estar relacionado a áreas com baixas condições hidrodinâmicas, e que, na área de estudo, essa assinatura geoquímica mostra que quanto mais próximo ao litoral menores valores da razão Hf/Al são verificados, e em contrapartida, quanto mais em direção oeste, maiores são os valores da razão evidenciados, figura 5.

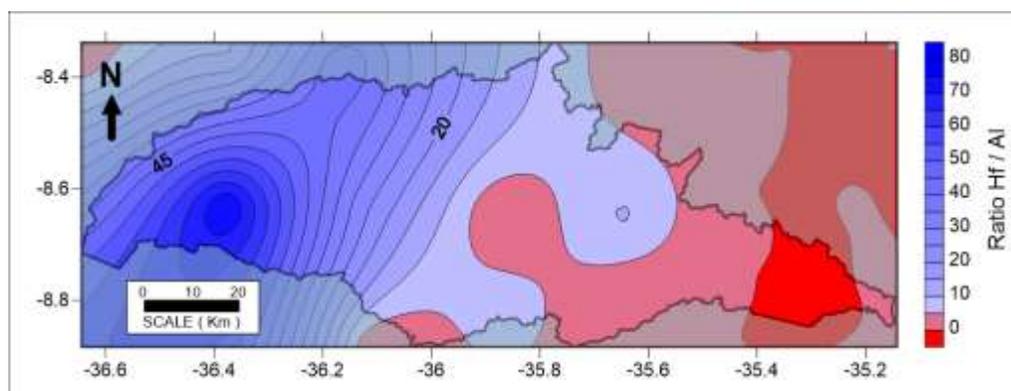


Figura 05 - Gráfico da relação geoquímica Hf/Al
Fonte: Autores (2024)

De forma geral, os agrupamentos observados pelo método estatístico multivariado, podem ser representados apenas por esses dois elementos químicos, embora exista um gradiente de dependência à essa regra, isso pode significar quais elementos estão subordinados ao resultado do regime hídrico local e quais são de origem pontual (geogênica) ou transportados por outro sistema. Esse fato corrobora a intenção de testar a origem e proveniência de elementos químicos, uma vez que as características de solos, rochas e sedimentos no interior e no entorno da BHRU podem ser indicativos da sua qualidade ambiental. Também é importante mostrar que Araújo 2022, evidenciou em seus resultados apontaram um crescimento nos índices de precipitação no decorrer da bacia hidrográfica no sentido oeste para leste, figura 6, e tal comportamento pode ser análogo à distribuição dos valores da assinatura geoquímica do Hf/Al mostrado neste trabalho.

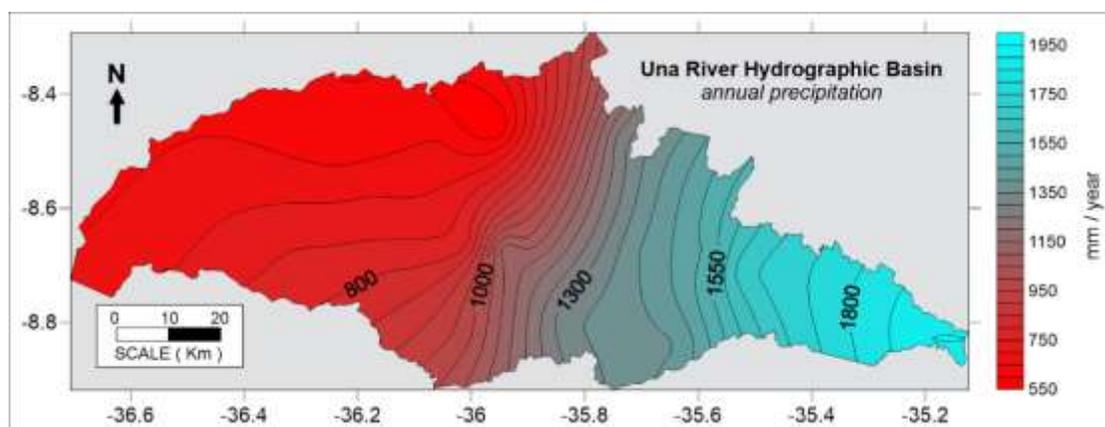


Figura 06 - Precipitação anual ao longo da BHRU
Fonte: Araújo, *et al.* 2022

Esta ideia reforça a hipótese de que a relação estabelecida entre os elementos é válida e estão associadas à climatologia da região de pesquisa. O háfnio associado a partícula de areia mantém-se presente em áreas com menor índice pluviométrico, enquanto o alumínio, encontrado facilmente na fração argila, possui maior mobilidade na superfície e é acompanhado pelo escoamento superficial ao longo da bacia hidrográfica.

Segundo Chaves (2008), a poluição do solo se relaciona ao acúmulo e transporte dos elementos nele contido, com a fração argila, principal precursor das interações nas fases sólida e líquida do solo. Portanto, considerando o desnível topográfico e a quantidade de chuva, é possível inferir predominância de alumínio e háfnio ou seus respectivos elementos associados. Quanto maior o índice pluviométrico e conseqüentemente o escoamento superficial, maior a concentração de alumínio no espaço.

4. Considerações finais

A geostatística permitiu realizar a análise espacial dos teores de Arsênio, Cromo, cobre, níquel, Chumbo e Zinco nas dependências da Bacia Hidrográfica do Rio Una - PE. As variáveis estudadas apresentaram condições anômalas quando confrontadas com a legislação ambiental vigente, o que permitiu sugerir hipóteses de possíveis formas inapropriadas do uso e ocupação do solo.

Foi possível observar que a interpolação pelo método geostatístico de krigagem pode apresentar resultados satisfatórios, capaz de proporcionar inferência confiável dos níveis geoquímicos em áreas não amostradas. Portanto, a quimiometria apresenta-se como alternativa viável para obtenção de diagnóstico ambiental de áreas que possuem grandes áreas superficiais e características interligadas.

A razão obtida Hf/Al é útil para determinar com maior probabilidade, a presença de elementos químicos associados ao agrupamento o qual está relacionado. Concluiu-se que quanto maior a razão, menores condicionantes voltadas para o grupo ligado ao Al, pois estes encontram-se em maior correlação com o Hf. Na mesma proporção que quanto menor a razão, maior incidência de Al e dos elementos ligados ao grupamento Hf. Esta relação pode ser explicada pelas condições climatológicas da região.

A bacia hidrográfica do rio una apresenta características geoquímicas favoráveis ao equilíbrio ambiental. Nas áreas com possíveis contribuições antrópicas, propostas de fitorremediação poderão ser estudadas e acrescidas à posteriori.

Por este ser um trabalho de baixa densidade amostral, as recomendações restringem-se a indicar as áreas onde devem ser efetuados trabalhos de maior detalhe, aumentando a quantidade de amostras e selecionando pontos estratégicos capazes de levantar pontos de contaminação antropogênicas ou ocorrências naturais.

Agradecimentos

À FACEPE pelo incentivo e fomento a pesquisa, à UFRPE pela disponibilidade do ambiente acadêmico.

Referências

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2005). Toxicological profile for nickel. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services. Acessado em 03 de dezembro, 2022 de ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. 397p.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2007). Toxicological profile for arsenic. Atlanta: US Department of Health and Human Services. Acessado em 02 de dezembro de 2022 ATSDR em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. 559p
- ALONSO, D. L.; LATORRE, S.; CASTILLO, E.; BRANDÃO, P. F. B.; Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. *Environmental Pollution*, v. 186, p. 272-281, 2014.
- ARAÚJO, M. das D. S.; MORAES, A. S.; TAVARES, A. da rocha; LIMA, R. P.; MORAIS, D. P.; MEDEIROS, R. M. Estratégias para áreas de escassez hídrica utilizando isoietas mensais e anuais na Bacia Hidrográfica do rio Una – Pernambuco, Brasil. *Conjecturas*, [S. l.], v. 22, n. 12, p. 1039–1053, 2022.
- BARROS, Yara Jurema et al. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de Chumbo: II- Mesofauna e plantas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, p. 1413-1426, 2010.
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F.; 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.

- Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999a). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Chromium. 11p
- Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999b). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc. 6p.
- CETESB. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001. 101 p
- CHADWICK, O.A.; BRIMHALL, G.H. & HENDRICKS, D.M. From a black to a gray box - a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, 3:369-390, 1990.
- CHAVES, E.V. Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*. Tese (Doutorado). Manaus: UFAM, 2008. 100 p
- CHIRENJE, T.; MA, L. Q.; CHEN, M; ZILLIOUX, E. J. Comparison between background concentrations of arsenic in urban and non-urban areas of Florida. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 137-146, 2003.
- COSTA, Fabiane Hilário dos Santos; SOUZA FILHO, Carlos Roberto de; RISSO, Alfonso. Modelagem espaço-temporal da erosão e potencial contaminação de Arsênio e Chumbo na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (SP). *Revista Brasileira de Geociências*. Vol. 39, n. 2 (jun. 2009), p. 338-349, 2009.
- COSTA, S. et al. Avaliação do potencial de bioacumulação de Cromo em plantas de girassol. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, v. 14, n. 2, p. 515-522, 2021.
- FERNANDÉZ, Z. H. Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares.
- GOLDSCHMIDT, V.M. *Geochemistry*. Oxford University Press. Oslo. 1958. 730 p. HEILBRON, M., MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic–Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). *Precambrian Research*. v.125. p. 87–112. 2003.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 315 p.
- KRIGE, D.G. A statistical approach to some basic mine evaluation problems on the Witwatersrand. *Johannesburg Chemistry Metallurgy Mining Society South African*, 1951.
- LIMA, Enjôlras de Albuquerque Medeiros; TORRES, Fernanda Soares de Miranda; FRANZEN, Melissa. Atlas geoquímico do estado de Pernambuco. Recife: CPRM, 2017. 2 v.
- MARTINS, Patrick Thomaz de Aquino et al. Bacia do Rio Una (Valença): aspectos físicos, socioeconômicos e suas inter-relações. *SIMPÓSIO NACIONAL DE GEOMORFOLOGIA*, v. 5, 2004.
- MCBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MCGRATH, S. P., Chromium and Nickel. Alloway, B.J. *Heavy Metals in Soils*. (2ª ed., cap. 7, pp. 152-174). London: Blackie Academic & Professional. 1995.
- MILLER, J. R.: JERRY R The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, p. 101 – 118, 1997
- MONTGOMERY, C.W. *Environmental Geology*. Columbus: Mc Graw-Hill. 8. ed. 2008. 556p.
- MORITA, M.; EDMONDS, J. S. Determination of arsenic species in environmental and biological sample. *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, v. 64, n. 4, p. 575-590, 1992.
- OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D. Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *Revista Ceres*, N. 45, 260: 359-371, 1998

- PEAKALL, D. BURGER, J. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, pp. 110-121. 2003.
- PEREIRA, Fabíola Manhas Verbi. *Quimiometria: aplicações e desafios analíticos*. Repositório Institucional UNESP - Araraquara/SP. 2022.
- PIERONI, Juan Pedro et al. Avaliação do estado de conservação de nascentes em microbacias hidrográficas. *Geosciences= Geociências*, v. 38, n. 1, p. 185-193, 2019.
- QUANTIN, C.; BECQUER, T.; BOUILLER, J. H.; BERTHELIN, J. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, v.66, p.1797–1804, 2002
- RIBEIRO, Marcos André do Côto et al. *Contaminação do solo por metais pesados*. 2013. Dissertação de Mestrado. Engenharia do Ambiente, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Lisboa, 2013.
- ROY, M.; GIRI, A. K.; DUTTA, S.; MUKHERJEE, P. Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. *Environment International*, v. 75 p. 180-198, 2015.
- OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D. Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. *Revista Ceres*, N. 45, 260: 359-371, 1998
- SANTOS, E. A. *Dinâmica socioambiental do alto curso da bacia do Rio Una/PE*. 2013. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2013.
- SOARES, A. *Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente*. Lisboa, 2, 2006.
- SOMMER, M., HALM D., WELLER, U., ZAREI, M., & STAR, K. Lateral podzolization in a granitic landscape. *Soil Science Society of America Journal*, v.64, p. 1434–1442, 2000.
- SOUZA, Ariadne Marra de. *Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do Rio São Domingos a partir da análise geoquímica e isotópica Pb/Pb*. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado em Análise de Bacias;Tectônia, Petrologia e Recursos Minerais) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- VICINI, L. *Análise multivariada: da teoria à prática*. Santa Maria, RS – Brasil, 2005.
- VIEIRA, S. R. *Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo*. In: NOVAIS, R. F., ALVARES, V. H.; SCHAEFER, G. R. (Ed.). *Tópicos especiais em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 1-54, 2000.
- ZAABOUB, N., MARTINS, M. V. A., TERROSO, D. L., HELALI, M. A., BÉJAOU, B., EL BOUR, M. ALEYA, L. GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL FINGERPRINTS OF THE SEDIMENTS SUPPLY AND EARLY DIAGENETIC PROCESSES IN THE BIZERTE LAGOON (TUNISIA). *Journal of Sedimentary Environments*, 1(4). 2016.