

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CARIRI PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL SUSTENTÁVEL

LYNDYANNE DIAS MARTINS

FLUXO DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO: CONTRIBUIÇÃO PARA MONITORAMENTO DAS MUDANÇAS AMBIENTAIS NO DELTA DO RIO PARNAÍBA

CRATO

2021

LYNDYANNE DIAS MARTINS

FLUXO DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO: CONTRIBUIÇÃO PARA MONITORAMENTO DAS MUDANÇAS AMBIENTAIS NO DELTA DO RIO PARNAÍBA

Dissertação apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Desenvolvimento Regional e Sustentável. Área de concentração: Desenvolvimento Regional e Sustentável

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho

LYNDYANNE DIAS MARTINS

FLUXO DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO: CONTRIBUIÇÃO PARA MONITORAMENTO DAS MUDANÇAS AMBIENTAIS NO DELTA DO RIO PARNAÍBA

Dissertação apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Desenvolvimento Regional e Sustentável. Área de concentração: Desenvolvimento Regional e Sustentável

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho

Aprovada em: 17/03/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Paul loved Mus fin

Prof. Dr. Paulo Renato Alves Firmino Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação. Universidade Federal do Cariri. Sistema de Bibliotecas

M386f	Martins, Lyndyanne Dias. Fluxo de metais no material particulado em suspensão : contribuição para monitoramento das mudanças ambientais no Delta do Rio Parnaíba / Lyndyanne Dias Martins. – 2021. 66 f : il color 30 cm
	Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Cariri, Mestrado em Desenvolvimento Regional Sustentável (PRODER), Crato, 2021. Orientação: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho.
	1. Fluxos e balanço de massa. 2. MPS. 3. Metais traço. 4. Delta do Parnaíba. I. Título.

CDD 627.883

A minha bisavó Maria (in memoriam) e a minha mãe Alexsandra, por serem figuras de amor, perseverança e honestidade.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e aos meus mentores e espíritos de luz que me acompanham nessa caminhada terrena afim de alcançar a evolução espiritual.

Ao Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho pela orientação, paciência, partilha de conhecimentos e incentivos neste período da minha caminhada acadêmica.

Ao Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias por toda a ajuda e contribuição para realização desse trabalho.

A Universidade Federal do Cariri, e a todos que fazem parte do PRODER por me oferecer conhecimento gratuito e a chance de poder me tornar Mestre. Ao Prof. Dr. Paulo Renato pelo aceite em participar da minha banca examinadora.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo e ao CNPQ pelo suporte financeiro prestado a esta pesquisa.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto "Biogequímica de metais traço em estuário sob clima semiárido: contribuição para monitoramento das mudanças ambientais no Delta do rio Parnaíba" (Chamada Universal 28/18, Proc. Nº 408363/2018-5) ao qual a presente dissertação está vinculada. A todos da Centra Analítica da UFCA e Laboratório de Hidrodinâmica Costeira Estuarina e de Águas Interiores da Universidade Federal do Maranhão – UFMA pela união e parceria nos trabalhos de campos e análises no laboratório.

A toda a minha família por todo apoio, crença, ensinamentos e momentos de descontração, em especial minha mãe Alexsandra, meus tios Aline, Alana e Roberto. Meu eterno amor e gratidão a vocês!

Ao meu companheiro Lucas, por todo carinho, amor, compreensão e partilha em momentos importantes, desafiadores e de conquistas. Obrigada por tanto. Amo você!

Aos meus grandes amigos que encontrei nessa jornada desde a infância até o presente momento por todas as conversas, conselhos, companhias, exemplos e vivência tornando os dias mais leves, em especial a Adrielly minha companheira de graduação e mestrado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para mais uma vitória, meu sincero OBRIGADA!

RESUMO

A determinação de Material Particulado em Suspensão (MPS) em águas estuarinas compreende uma informação valiosa, visto que esta fração geoquímica apresenta elevada capacidade de adsorver poluentes. O principal objetivo desta pesquisa foi estimar as descargas de Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Ferro (Fe) associados aos fluxos de MPS nas águas do sistema estuarino do Delta do Parnaíba (PI) para o oceano sob condição de estiagem prolongada. Uma campanha de amostragem realizada em maré de quadratura (setembro de 2019) contemplou uma avaliação espacial (Langrangeana) e temporal (Eureliana) em um ciclo de maré (vazante/enchente). Os parâmetros pH, oxigênio dissolvido (OD), saturação de oxigênio (%OD), temperatura (T), salinidade (g/kg) e condutividade elétrica (Ec) foram determinados in situ com multisonda portátil. Em laboratório foram determinados a concentração do MPS por gravimetria e dos metais traço a ele associados, por espectrofotometria por absorção atômica de chama. Análises quimiométricas multivaridas (PCA e HCA) foram empregadas visando inferir sobre a origem e o comportamento dos metais traço e as interrelações com parâmetros físico-químicos. A partir do cálculo dos fluxos foi proposto um balanço de massas visando estimar as descargas de MPS e metais traço entre o estuário e a costa adjacente. Os parâmetros hidroquímicos pH, OD, condutividade e salinidade, apresentaram tendência de elevação seguindo o gradiente flúvio-marinho considerando a abordagem langrangeana. Os valores médios de MPS variaram entre 0,01 e 0,71 mg/L para a maré de enchente e 0,02 e 0,81 mg/L na maré de vazante, apresentando valores inferiores aos reportados para estuários tropicais da costa nordeste brasileira. Os metais cádmio e cobalto, tiveram resultados menores (38,38 µg/kg e 65,51 µg/kg). As concentrações de chumbo (0,89 mg/kg) zinco (4,88 mg/kg) e ferro (33,52 mg/kg) foram as maiores detectadas sobretudo nos pontos próximos a foz. Na análise estatística, os dados apresentaram comportamento não paramétrico (p > 0.05). Observou-se uma correlação positiva do pH com a condutividade (r = 0,705) e salinidade (r =0,670) e negativa com MPS (r = -0.584). As correlações negativas observadas entre OD, OD% e os metais demonstram que as águas mais óxidas promovem a formação de minerais de ferro. As estimativas de balanço de massa mostraram que o Atlântico Equatorial contribui com concentrações de cobalto e chumbo, enquanto a bacia de drenagem contribui com concentrações de cádmio, zinco e ferro para o estuário do rio Parnaíba. O estuário do rio Parnaíba tem a capacidade de retenção dos metais cádmio, zinco e ferro agindo como sorvedouro destes metais e age com fonte exportadora de cobalto e chumbo, mesmo que em pequenas concentrações. Os resultados dos fluxos e balanço de massas do material particulado em suspensão e metais traço se comportam de forma inferior quando comparados aos estudos similares, conferindo a bacia uma característica de ambiente natural e de baixa impacto.

Palavras-Chaves: Fluxos e balanço de massa, MPS, Metais Traço, Delta do Parnaíba.

ABSTRACT

The determination of Particulate Material in Suspension (SPM) in estuarine waters comprises valuable information, since this geochemical fraction presents a high capacity to adsorb pollutants. The main objective of this research was to quantify the fluxes of Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Lead (Pb), Zinc (Zn), and Iron (Fe) associated with SPM in the waters of the Parnaíba Delta estuarine (PI) system under prolonged drought condition. A sampling campaign conducted at quadrature tide (September 2019) contemplated a spatial (Langrangean) and temporal (Eurelian) assessment in a tidal cycle (ebb/flood). The parameters pH, dissolved oxygen (DO), oxygen saturation (%DO), temperature (T), salinity (g/kg) and electrical conductivity (Ec) were determined in situ with portable multisound. In the laboratory, the concentration of SPM was determined by gravimetry and its associated trace metals by flame atomic absorption spectrophotometry. Multivariate chemometric analyses (PCA and HCA) were used to infer the origin and behavior of the trace metals and their interrelation with physical-chemical parameters. From the flux calculations a mass balance was proposed aiming to estimate the net discharge of SPM and trace metals between the estuary and the adjacent coast. The hydrochemical parameters pH, OD, conductivity and salinity, showed an upward trend following the fluvial-marine gradient considering the Langrangian approach. The mean values of MPS varied between 0,01 and 0,71 mg / L for the flood tide and 0,02 and 0,81 mg / L for the ebb tide, presenting values lower than those reported for tropical estuaries of the Brazilian northeast coast. The cadmium and cobalt metals had lower results (38.38 µg / kg and 65.51 μ g / kg). The concentrations of lead (0.89 mg / kg) zinc (4.88 mg / kg) and iron (33.53 mg / kg) were the highest detected mainly in the points close to the mouth. In the statistical analysis, the data showed a non-parametric behavior (p > 0.05). There was a positive correlation of pH with conductivity (r = 0.705) and salinity (r = 0.670) and negative with MPS (r = -0.584). The negative correlations observed between OD, OD% and metals show that the more oxide waters promote the formation of iron minerals. Mass balance estimates showed that the Equatorial Atlantic contributes concentrations of cobalt and lead, while the drainage basin contributes concentrations of cadmium, zinc and iron to the estuary of the Parnaíba River. The Parnaíba River estuary has the capacity to retain the metals cadmium, zinc and iron, acting as a sink for these metals and acting as an export source of cobalt and lead, even in small concentrations. The results of flows and mass balance of particulate matter in suspension and trace metals behave in a lesser way when compared to similar studies, giving the basin a characteristic of a natural and low impact environment.

Keywords: Mass balance and fluxes, PMS, Trace Metals, Parnaíba Delta.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	HIPÓTESE E OBJETIVOS	12
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	12
4.	ÁREA DE ESTUDO	15
5.	METODOLOGIA	17
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
	6.2.1 Variáveis hidroquímicas	
	6.2.2 Material particulado em suspensão	35
	6.2.3 Teores de metais traço no MPS	37
	6.2.4 Analíse estatística	42
	6.3.1 Fluxo instantâneos de MPS na bacia do rio Parnaíba	48
	6.3.2 Fluxo instantâneos de metais traço na bacia do rio Parnaíba	50
	6.3.3 Balanços de Massas	54
7.	CONCLUSÃO	59
8.	REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras sempre despertaram grande interesse no ser humano, por serem ambientes com uma grande variedade em recursos naturais, motivando um histórico de intenso uso dos solos da bacia de drenagem, tais como: agricultura irrigada, empreendimentos imobiliários, portuários e industriais (LIMA, 2019). No entanto, todas essas atividades antrópicas das regiões costeiras têm comprometido estes habitats naturais, resultando em perda de cobertura vegetal e poluição dos corpos hídricos. Tais impactos vêm intensificado o interesse científico e técnico sobre esses ambientes, em especial os estuarinos (CARVALHO; RIZZO, 1994; TESSLER; SOUZA, 1998; MMA, 2008).

Os sistemas estuarinos são caracterizados como zonas de interação das águas fluviais e marinhas, variando em sua extensão de área com a oscilação das marés e Paerl (2005), em seu estudo, relata que os estuários têm a reputação de funcionar como um dos ecossistemas mais produtivos do planeta, tornando-os verdadeiros berçários para diversas espécies marinhas de fauna e flora. Além disso, estão entre os ecossistemas mais dinâmicos do gradiente terramar, de tal forma que seus limites variam sazonalmente ou em períodos de tempos menores, conforme a intensidade e a variabilidade das diferentes forçantes: descarga de água doce, maré, vento e circulação da região costeira adjacente (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Neste sentido, os sistemas estuarinos vêm sofrendo alterações substanciais por conta da inserção de contaminantes. A contaminação por metais traço provenientes de uma variedade de fontes naturais e antrópicas têm se intensificado e atraído interesse científico devido à sua ampla dispersão no meio ambiente e sua toxicidade para biota e humanos (BOLLMANN & EDWIGES, 2008).

Metais traços formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Uma das características dos metais é a não biodegradabilidade. Quando inseridos no ambiente aquático, são redistribuídos em toda coluna de água, sendo depositados ou acumulados em sedimentos e consumidos pela biota (MAKEDONSKI *et al.*, 2017).

Em países com longa industrialização histórica, como Reino Unido, Alemanha e Holanda, milhares de toneladas de metais foram sistematicamente depositados nas áreas estuarinas e costeiras (FÖRSTNER E WITTMANN, 1979). De Paula Filho (2014), retrata que em estudos realizados em bacias de drenagem e áreas costeiras da região Nordeste do Brasil, as emissões antrópicas de alguns metais traço ultrapassam as emissões naturais em uma ordem de magnitude podendo alterar a qualidade da água estuarina. Em complemento, Molisani e Esteves (2013) afirmam que essas emissões antrópicas contendo metais de interesse ambiental (Zn, Cu, Pb e Cd), induz a contaminação da biota em ecossistemas aquáticos.

Uma das principais vias de transporte dos metais traço aos oceanos é através do material particulado em suspensão (MPS) (DUAN et al. 2014). De Souza Machado et al. (2016), comenta que nesse processo de transporte, a distribuição e partição de metais traço no MPS podem variar ao longo do gradiente de salinidade estuarina devido a mudanças das características química da água, como o pH, oxigênio dissolvido, matéria orgânica e força iônica que pode induzir a dessorção de traços de metal por complexação de metal com cloreto e sulfato formando complexos inorgânicos solúveis.

Estudos que investigam a presença e fluxos de metais traço no gradiante flúviomarinho, tiveram como conclusão o aumento das contribuições de materiais contaminantes ao longo dos anos aos ecossistemas (BASTAKOTI *et al.* 2019; PRIYA *et al.* 2014; IRA-ADELINE *et al.* 2021), além de verificar o comportamento desses na coluna d'água constatando a diminuição de concentrações no sentindo estuário-oceano, atribuindo ao sistema a característica de servir como sorvedouro de metais traço (SERGEY *et al.* 2020; NGUYEN *et al.* 2018; JIAWEI *et al.* 2013; FONSECA 2009).

Entre 2012 e 2017, a região do Nordeste do Brasil registrou a mais severa e prolongada seca dos últimos 50 anos, onde as chuvas ficaram até 50% abaixo da média, contribuindo para a alteração das condições hidrogeoquímicas da região. Considerando a importância ambiental do Delta do Parnaíba na prestação de serviços ecossistêmicos como abastecimento e purificação de água, regulação do clima e proteção costeira, este estudo justifica-se na importância do entendimento do processo biogequímico da região, enfatizando a presença de atividades antrópicas na bacia de drenagem, sobretudo na determinação do estuário em servir como fonte ou sorvedouro para os metais traço e como a forçante marinha (maré) contribui para a remoção ou acúmulo destes no estuário do delta do rio parnaíba, possibilitando, o monitoramento dos ambientes estuarinos e gerando contribuições para o desenvolvimento regional sustentável.

Assim, a partir da execução dos objetivos elencados neste estudo, foi possível: (1) avaliar, a partir da abordagem Langrangeana, o comportamento hidroquímico e quantificar as concentrações de metais traço no material particulado em suspensão em um ciclo de maré; (2) avaliar, a partir da abordagem Eureliana, o comportamento hidroquímico e quantificar as concentrações de metais traço no material particulado em suspensão em um ciclo de maré; (3) Estimar os fluxos e o balanço de metais traço (Cd, Co, Fe, Pb e Zn) no material particulado em suspensão do estuário para a costa atlântica adjacente ao Delta do Parnaíba.

2. HIPÓTESE E OBJETIVOS

As atividades antrópicas presentes na bacia de drenagem, afetam os fluxos de metais traço associados ao MPS nas águas estuarinas do Delta do rio Parnaíba, em que o balanço de massas configura o sistema como exportador de materiais para a costa atlântica adjacente.

2.1 Objetivo Geral

Determinar as concentrações e o comportamento de metais traço Cd, Co, Pb, Zn e Fe no material particulado em suspensão ao longo do sistema estuarino do Delta do Parnaíba sob condições de estiagem, estimar seus fluxos líquidos para o Atlântico Equatorial e identificar se o estuário serve como sorvedouro ou fonte destes contaminantes para a plataforma adjacente.

2.2 Objetivos Específicos

1- Determinar as variáveis hidroquímicas pH, Oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade e condutividade elétrica visando estabelecer correlações geoquímicas com os metais traço;

2- Quantificar as concentrações de material particulado em suspensão (MPS);

3- Quantificar as concentrações de metais traço no material particulado em suspensão no canal principal do estuário;

4 Observar os fluxos instantâneos de metais traço na maré de quadratura no estuário do rio Parnaíba;

5- Quantificar o balanço de massas para os metais traço nos pontos analisados;

3. **REFERENCIAL TEÓRICO**

3.1 Zonas Costeiras e Estuários

As zonas costeiras são consideradas áreas particulares que se caracterizam pelo contato entre os ambientes continental e marinho, podendo proporcionar condições ideais de alta produtividade e torná-los verdadeiros berçários para diversas espécies marinhas e costeiras, o que acaba por servir de atrativo para o desenvolvimento de atividades socioeconômicas ao longo do tempo, como a pesca e a aquicultura. Essas atividades antrópicas instaladas nas bacias de drenagem podem afetar a sensibilidade das regiões estuarinas e costeiras, haja vista que essa característica depende das condições ecológicas e biogeoquímicas e da capacidade de suporte de cada região (LACERDA *et al.* 2002;2005).

Segundo Golder (2013), a palavra "estuário" (do latim aestus – maré ou turbilhão) refere-se a um desaguadouro de rio ou uma baía, caracterizada por salinidades intermediarias

entre os valores observados para água do mar e a água doce, com a ação das marés constituindose em um importante regulador físico, e pela presença de diversas espécies adaptadas às condições ecológicas características desse ecossistema. São corpos de águas conectados com o oceano que possuem características topográficas irregulares, situando-se geralmente perpendiculares à zona costeira. Elliot e Mclusky (2002) enfatizam que os estuários funcionam como corredores para a passagem de materiais dissolvidos ou em suspensão que são carreados até o mar, ou podem atuar na retenção de contaminantes residuais em seus sedimentos, ajudando a manter a saúde e o equilíbrio dos sistemas costeiros e marinhos adjacentes. A natureza físicoquímica desses materiais e as dinâmicas que determinam as características hidroquímicas desses ambientes conduzem os processos biogeoquímicos que influenciam no comportamento desses materiais.

As dinâmicas dos estuários incluem a circulação estuarina, as descargas de rios e de águas subterrâneas, os ciclos de marés e eventos de ressuspensão (LEONARD e LUTHER, 1995), os quais estão intrinsecamente relacionados com o controle dos ciclos biogeoquímicos desses ambientes, além de proporcionar a existência de formações florestais conhecidas como manguezais, nos trópicos (BORGES, 2017).

Rios com grandes descargas fluviais transportam grandes cargas sedimentares que se depositam em regiões costeiras, onde os processos costeiros ou forçantes marinhas (ondas e marés) não possuem força suficiente para dispersar todos os sedimentos, atuando apenas na modelagem da linha de costa e nos padrões de sedimentação, formando os sistemas deltaicos.

Nos estuários, sobretudo os tropicais, o fluxo e refluxo da água do mar, acarretando na sua mistura com a água doce, são fundamentais para ocorrência de processos físicos e químicos da área, como a distribuição de minerais dentro de um sistema e a exportação e importação de enormes quantidades de matéria orgânica e inorgânica, levando assim, o ambiente a uma alta produtividade primária. (WINTER E BAIRD, 1991).

3.2 Características Físico-químicas do Estuário e suas interações com os Metais traço

As condições físico-químicas dentro de um estuário também podem desencadear uma série de interações, que podem levar à concentração de contaminantes na coluna de água, causar sehhquestro temporário ou a descarga de material para fora do sistema como resultado de fortes fluxos fluviais após forte precipitação na bacia (FERNANDES, 2011). A determinação de diversos parâmetros hidrogeoquímicos – tais como salinidade, temperatura, pH, material particulado em suspensão (MPS) e concentração de oxigênio dissolvido – são importantes para entendimento dessas interações dentro de sistemas estuarinos (ALVES NETO *et al.* 2014). A partir dessas condições físico-químicas da água, pode-se pressupor por exemplo, o nível de toxicidade dos metais e a absorção destes pelos organismos.

Reconhece-se que os metais têm grande afinidade com sedimentos finos e suas concentrações são controladas por processos que regem o transporte e deposição dos sedimentos. Ambientes influenciados por marés, como deltas e estuários, são favoráveis à sedimentação desses particulados finos. Modificações nas condições químicas, distúrbios e ameaças à integridade desses ecossistemas, podem remobilizar os metais dos sedimentos para a coluna d'água (LEE E CUNDY, 2001).

No ambiente estuarino a manutenção de condições mais ácidas de pH pode resultar em maior disponibilidade de metais traço para o sistema aquático, devido a solubilização dos metais complexados nos hidróxidos. Assim, valores elevados de pH associados a partículas de matéria orgânica, favorecem a partição de metais traços, seja por precipitação no fundo dos sedimentos ou sob a forma de particulados em suspensão (Carrol *et al.* 2002).

As velocidades do fluxo e refluxo da água do mar mudam continuamente de acordo com fatores específicos, como as variações sazonais que irão influenciar nos processos, onde o aumento da velocidade de fluxo pode aumentar a dessorção de íons metálicos do material particulado em suspensão.

Tanto os processos de dissolução, quanto os processos de precipitação de minerais podem afetar a concentração de metais traços na água intersticial. Estes podem ser facilmente adsorvidos na área superficial de alguns minerais, como dos óxidos e hidróxidos de Fe (AMORIM, 2012).

A partir dos processos de diagênese no material particulado, que tem origem orgânica, ocorrem múltiplos processos, tais como armazenamento e transformação de compostos naturais, contaminantes e reciclagem de nutrientes. Os principais processos de diagênese que despertam bastante interesse na comunidade científica dentro de um ambiente estuarino são os de degradação de matéria orgânica (MO). Froelich et al. (1979) concluíram que nos sedimentos estuarinos, os principais componentes utilizados por microrganismos na oxidação do carbono orgânico são O²⁻, o Mn (IV), o NO³⁻, o Fe (III) e o SO₄^{2-,} nesta sequência, e aproveitam a energia gerada para a realização e manutenção de atividades vitais celulares.

3.3 Metais traço e fontes de contaminação para as bacias de drenagem

Os metais são componentes naturais dos solos, águas e biota, tendo a deposição atmosférica e a denudação física e química dos solos como fontes naturais para as bacias de drenagem. No entanto, estes elementos tornam-se contaminantes quando suas concentrações no ambiente ultrapassam os níveis naturais (NEWMAN, 2003).

Em termos de ecossistemas aquáticos, os metais têm grande importância, pois ajudam na precipitação da matéria orgânica dissolvida, o que melhora as condições óticas da coluna d'água, influenciando a produção fitoplanctônica. Todavia com o aumento da atividade industrial e a demanda crescente por recursos minerais, vários elementos têm sido concentrados nos ecossistemas causando problemas ambientais (OLIVEIRA, 2012). Salomons et al., 1980 complementam que o aumento da concentração de metais traço nos sedimentos de ambientes fluviais, estuarinos e marinhos, estão relacionados com navegação e disposição final de efluentes.

Quando inserido no ambiente estuarino, o material particulado em suspensão tem tendência a flocular, devido a mudanças na composição química da água e por uma série de transformações físicas, químicas e biológicas, podem causar riscos à população biótica da água como a eutrofização do ecossistema e até morte de organismos aquáticos. (CAROLIN et al, 2017). Os metais traço neles acumulados podem ser liberados para a água por meio de ressuspensão, adsorção, redução ou reações de oxidação dos sedimentos e degradação dos tecidos orgânicos (DONG et al., 2012).

A ocupação inadequada de áreas ribeirinhas aliada à carência de saneamento básico, a falta de planejamento das atividades de agricultura, pecuária, silvicultura e aquicultura, o uso indiscriminado de fertilizantes e defensivos agrícolas e modificações na hidrologia da bacia hidrográfica através de desvios e represamentos de água doce pela construção de barragens são problemáticas que afetam as áreas costeiras, tanto contribuindo com elevadas emissões de metais traço bem como modificando significativamente as características hidroquímicas, os ciclos biogeoquímicos e a dinâmica dos sistemas estuarinos (BERTOLDI, 2016).

4. ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Parnaíba contempla três principais cursos, sendo eles o Alto, o Médio e o Baixo Parnaíba, apresentando assim características fisiográficas de zona de transição. As principais atividades econômicas desenvolvidas na região da bacia do Parnaíba são a agricultura familiar e agropecuária, tendo a industrialização uma atividade considerada incipiente.

A sub-bacia do Baixo Parnaíba abrange desde a foz do rio Poti até o Oceano Atlântico e apresenta uma área de 42.810km² representando 13% da bacia Hidrográfica do Parnaíba. Possui extensas planícies flúvio-marinhas, desenvolvendo-se áreas de mangues, restingas e dunas na zona litorânea. Na região do Baixo Parnaíba, os tipos de solos predominantes são os Latossolos, Neossolos Quartzarênicos, Neossolos Litólicos, Plintossolos, Argissolos e Aluviões (MMA, 2006). A vegetação predominante é a do Cerrado e a agricultura na sub-bacia é caracterizada como familiar (milho, feijão, mandioca e arroz de sequeiro), mas há predominância da pecuária extensiva, a pecuária de leite, a cata de caranguejo e a carcinicultura, esta mais desenvolvida na região litorânea.

Antes de chegar ao Oceano Atlântico, o rio Parnaíba forma um amplo e recortado delta, que é o único em mar aberto das Américas e um dos três maiores do mundo em extensão (MMA, 2005). O Delta do Parnaíba (Figura 1) é caracterizado como um estuário, entrecortado por canais, e é formado por cinco barras que desaguam as águas de seu rio no Oceano Atlântico, sendo elas Igaraçu, Tutóia, Melancieira, Caju e Canárias (MMA, 2006). Possui um regime de marés caracterizado como meso-maré, onde estas, podem chegar a uma altura de até 2,8 metros (ANEEL, 2000). O Delta do rio Parnaíba tem um importante valor ambiental pois serve de área de reprodução de várias espécies de flora e fauna marinha e presta vários serviços ecossistêmicos como proteção da zona costeira, abastecimento e purificação de águas e regulação de clima, e por isso é uma Área de Proteção Ambiental (APA) protegida por lei (SANTOS, 2008).



Figura 1 - Mapa de localização da APA do Delta do rio Parnaíba

Fonte: Autor (2021).

4.1 Principais atividades antrópicas na bacia de drenagem do rio Parnaíba

A bacia do Parnaíba conta com 10% do uso da terra para pastagens, 8% para áreas de agricultura, 48% são áreas florestais não cultivadas. As principais atividades econômicas desenvolvidas na região da bacia do Parnaíba são principalmente a agricultura de terra seca (soja, arroz, feijão, milho, caju, algodão e cana) a criação de bovinos, caprinos e camarões. Segundo Codevasf (2005), a região é conhecida como uma das maiores produtoras de soja do país, apesar da pequena área plantada, e quase todos os empreendimentos desta natureza têm utilizado tecnologias avançadas com o objetivo de aumentar os índices de produtividade e minimizar os custos de produção, tornando-se assim uma região potencialmente poluidora dos recursos hídricos, através do uso de insumos agrícolas, como agrotóxicos e fertilizantes.

As atividades extrativistas vegetais são representadas principalmente pela carnaúba, coco babaçu, madeira e carvão. Na região do Delta do Parnaíba, as atividades exploratórias mais desenvolvidas na região são o ecoturismo e o transporte marítimo de cargas, pessoas e turistas valendo-se de barcos motorizados, bem como a aquicultura com destaque para a carcinicultura que se encontra em expansão. (MMA, 2006)

Quanto à pecuária, a atividade aparece como a segunda em importância na região, contando com crescimento de quase 50% (MMA, 2006), sendo as mais relevantes, a bovinocultura, a caprinocultura e a avicultura. O setor secundário é ainda pouco expressivo, resultando em poucas fontes de contaminantes para a região, com destaque para a agroindústria de açúcar, álcool e couro. Algumas cidades possuem zonas industriais em fase de expansão, como Teresina, Floriano, Parnaíba e Picos, no Piauí, e Balsas, no Maranhão. O setor terciário é o que apresenta maior expressão nos dois Estados. Mais de 60% da população economicamente ativa encontram-se no setor informal da economia. (CODEVASF, 2005)

5. METODOLOGIA

5.1 Etapa pré-campo

A etapa pré-campo foi realizada na Central Analítica da Universidade Federal do Cariri (UFCA) onde todo o material utilizado na campanha de campo para amostragem de água foi devidamente preparado. Inicialmente os filtros de vidro tipo Millipore AP40 com 0,5-0,7 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro para as determinações de MPS e metais traço, foram previamente lavados com uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 10% e posteriormente com água deionizada visando a sua descontaminação. Em seguida foram secos em estufa a 100 °C

por 1 hora e resfriados em dessecador até atingir uma temperatura ambiente. Logo após foram pesados em balança analítica com precisão de aproximadamente 0,0001g, obtendo assim o valor inicial do filtro.

5.2 Amostragem

Os dados de amostragem foram obtidos no estuário do rio Parnaíba nos dias 21, 22 e 23 de setembro de 2019 (estação seca) na maré de quadratura contemplando as abordagens Lagrangeana (espacial) e Euleriana (temporal).

A abordagem espacial (Langrangeana) foi realizada visando determinar o comportamento físico-químico e a distribuição de MPS e metais traço em diferentes setores do estuário do Delta do rio Parnaíba. Foi realizada durante um ciclo de maré (enchente/vazante) contemplando uma malha amostral composta por 6 (seis) pontos com distância média de 2,5 km entre eles (Figura 2). A coleta de água e a mensuração dos parâmetros hidroquímicos nos pontos de amostragem foi feita realizada no sentido contrário ao gradiente fluvial. A Tabela 1 agrega as coordenadas dos pontos de amostragem.

A abordagem temporal (Eureliana) foi realizada visando determinar as descargas de MPS e metrais traço da bacia de drenagem para o Delta e de seu estuário para o Atlântico equatorial adjacente. Amostras de água e medidas hidroquímicas foram obtidas de hora em hora em um ciclo de maré em pontos fixos, num período de 11 e 13 horas, respectivamente em P2 e P5.

As amostras em duplicata foram coletadas com uso de garrafa de Van Dorn e contemplaram as profundidades de subsuperfície e de fundo. As amostras foram então armazenadas em garrafas de 5 litros devidamente identificadas. Previamente no ponto de coleta, as garrafas foram rinsadas vigorosamente com água do local. As amostras foram então acondicionadas em caixas térmicas com gelo para posterior filtração. Em campo, o processo de filtração foi realizado utilizando filtros de fibra de vidro tipo Millipore AP40, previamente descontaminados (etapa pré-campo). Os filtros contendo o material filtrado foram então acondicionados em placas de petri devidamente identificadas sendo em seguida refrigerados para posterior processamento em Laboratório.



Figura 2 - Pontos de Amostragem no canal deltaico do rio Parnaíba

Fonte: Autor (2021).

Ponto	Latitude	Longitude
P-1	-2,746583°	-41,795870°
P-2	-2.757191°	-41,819106°
P-3	-2,769702°	-41,843372°
P-4	-2,798445°	-41,847134°
P-5	-2,826439°	-41,850617°
P-6	-2,851800°	-41,859081°

Tabela 1- Coordenadas dos pontos de amostragem do canal principal.

Fonte: Autor (2021).

5.3 Medidas hidroquímicas e dados hidrodinâmicos

As medidas hidroquímicas e dados hidrodinâmicos foram realizados para as duas abordagens adotadas. As variáveis pH (potencial hidrogeniónico), temperatura (°C), oxigênio dissolvido (mg/L), saturação de oxigênio (%) e turbidez (NTU), foram medidos utilizando sonda portátil multiparamétrica modelo Hanna H1 9828.

Os dados hidrodinâmicos foram obtidos através de colaboração com a equipe do

Laboratório de Hidrodinâmica Costeira Estuarina e de Águas Interiores (LHiCEAI) da Universidade Federal do Maranhão – UFMA. Foi utilizado um correntômetro ADCP (Acoustic Doppler Currente Profiler) produzido pela SONTEK/YSI) com sensor acústico de freqüência 1,5 MHz para a medida das vazões instantâneas no estuário do rio Parnaíba. Posteriormente esses dados foram utilizados para calcular os fluxos instantâneos e balanços de massas dos metais traço na região estudada. Também foram monitoradas a salinidade (PSU) e a condutividade elétrica (mS.cm⁻¹) através da utilização da sonda portátil multiparamétrica CTD (Conductivity, Temperature and Depth) modelo EXO2 Multiparameter Sonde/YSI.

5.4 Material particulado em suspensão (MPS)

O material particulado em suspensão (MPS) foi determinado através da medida gravimétrica a partir do material filtrado em campo. As membranas com o material filtrado em campo, foram processadas através de procedimento de secagem em estufa a 100°C. Após secagem o material foi deixado esfriar em dessecador e posteriormente pesado em balança analítica. A pesagem foi repetida até obtenção de peso constante para o filtro contendo o material particulado. A diferença entre o peso inicial do filtro (P₁) e o seu peso após filtração (P_f), forneceu o peso do MPS para um dado volume (V) filtrado (Equação 1).

Equação 1:

$$MPS \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(F-I)*1000}{V}$$

Onde:

 P_f = Peso final do filtro (g) P_I = Peso inicial do filtro (g)

V = Volume da amostra filtrada (L)

1000 = Fator de correção da unidade de massa (g) para (mg)

5.5 Teor parcial de metais traço no MPS

O procedimento de extração adotado foi o de digestão parcial ácida com o uso de solução a 50% de água régia (3HCl: 1HNO₃). Segundo Aguiar et al. (2007), este extrator surge como alternativa ao uso das misturas ácidas nitricas-fluorídricas utilizadas em extrações totais e, apresentam poder oxidante distinto e capaz de promover a liberação dos metais de todas as frações lábeis. A extração ocorreu em sistema fechado (reator termo-cinético), sendo o aparato composto por Erlenmeyer e vidraria condensadora "dedo frio". O sistema utilizado torna o processo de extração de metais traço da matriz mais eficiente, pois permite maior efetividade

na recirculação dos vapores do extrator ácido e redução de perdas por volatilização (Aguiar et al., 2007).

Os filtros contendo o MPS foram colocados em Erlenmeyers de 125ml, e devidamente tampados com "dedo frio" após adicionar-se 10,0 ml de uma solução de água-régia 50%. Em seguida o sistema de circulação termo-cinético foi levado ao banho-maria para digestão parcial das amostras, mantendo-se uma temperatura constante de 80°C por duas horas.

O líquido resultante da digestão foi transferido para tubos de Falcon devidamente identificados, centrifugados e levado à leitura (absorbância) em um aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica, modelo Agilent 55B AA. Na determinação foi utilizada a combinação ar comprimido e acetileno (oxidante/combustível). Na obtenção das curvas analíticas para calibração dos métodos de determinação de metais traço, foram empregadas soluções-padrões certificadas. As concentrações finais dos metais (Cd, Co Pb, Zn e Fe) nas amostras, foram calculadas a partir da absorbância detectada no espectrofotômetro (Equação 2). A Tabela 2 apresenta as faixas analíticas de concentração de metais traço para as curvas de calibração conforme recomendações do fabricante do equipamento (Agilent Technologies, 2015).

Equação 2:

$$Metal(mg/Kg) = \frac{C * V * f}{m}$$

Onde:

C = Concentração obtida através da absorbância detectada e da curva de calibração do metal V = Volume total do extrato

f = Fator de diluição do extrato

m = Massa do MPS da amostra

Tabela 2 - Faixa de concentração das curvas de calibração dos metais quantificados por Espectrometria de Absorção em Chama. (*Pb, Zn e Fe = mg/kg; Co e Cd = μ g/kg)

Metal	Faixa de Concentração
Pb	0,1-4,0
Zn	0,2-2
Со	50 - 2.000
Cd	40 - 320
Fe	0,25 – 4,0

Fonte: Autor (2021)

5.6 Fluxo Instantâneo do MPS e dos metais traço

A determinação dos fluxos instantâneos de MPS e metais traço foi realizada a partir de suas concentrações anteriormente determinadas em função das informações hidrodinâmicas (vazão) obtidas nos fundeios realizados nos pontos fixos P2 e P5 (abordagem Euleriana). A estimativa do fluxo instantâneo do material particulado em suspensão nos pontos foi obtida através da multiplicação entre a vazão (m³/s) medida a cada hora pelo equipamento ADCP e a concentração do MPS (mg/L), assumindo um fluxo instantâneo de MPS (kg/s) por hora durante o período de amostragem (OVALLE et al., 1990) conforme Equação 3.

Equação 3:

$$Dmps = \iint_A \varphi \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA = \iint_A \varphi u dA = \overline{\varphi u} A$$

Onde:

Dmps = Fluxo de material particulado em suspensão (g/s)

 $\overline{\varphi}$ = Média da concentração de MPS (mg/L)

 \overline{u} = Valor médio do componente de velocidade normal a área (m/s)

A = Área média da seção transversal à direção longitudinal do fluxo (m²)

Ao determinar o fluxo de MPS, foi realizado o cálculo dos fluxos dos metais traço através da multiplicação entre o fluxo do MPS (kg/s) e o teor de metais traço (mg/kg), assumindo um fluxo instantâneo dos metais traço (kg/dia) durante o período de amostragem como na Equação 4:

Equação 4:

$$Dmi = \gamma i * Dmps$$

Onde:

Dmi = Descarga de metal no MPS (g/s)

C = Concentração de cada metal analisado (mg/kg)

Dmps = Fluxo de material particulado em suspensão (g/s)

5.7 Balanço de massas

As vazões foram obtidas através do correntômetro ADCP que calcula a velocidade média do escoamento e a área da seção molhada em que o perfil está sendo realizado, gerando automaticamente a vazão instantânea para a seção.

Os cálculos do balanço de massas do material particulado em suspensão e dos metais traço foram feitos utilizando os dados obtidos na abordagem Euleriana. O balanço de massa foi calculado a partir das variações do fluxo e de acordo com a movimentação da maré, como mostra o modelo de caixa representado na Figura 3.

A diferença entre a entrada e a saída de MPS e metais traço no estuário permite averiguar se este se comporta como um sorvedouro ou como uma fonte de materiais do continente para a costa adjacente ao Delta. Portanto, a partir de balanço de massa é possível inferir se o sistema é exportador ou importador de metais traço associado ao material particulado. Desta forma, se a quantidade de metais traço que entra no sistema é maior do que a que sai, este pode ser considerado como um sorvedouro, enquanto o contrário caracteriza-o como fonte.



Figura 3- Diagrama demonstrativo no estuário do rio Parnaíba.

5.8 Análise estatística dos dados

A análise de estatística descritiva do conjunto de dados obtidos na abordagem Langrageana, foi realizada para avaliar o comportamento geral dos diferentes indicadores geoquímicos determinados na pesquisa.

A normalidade dos dados foi aferida através do teste *Shapiro Wilk* considerando determinar se o tratamento estatístico seguirá através de testes paramétricos ou não paramétricos.

Técnicas multivariadas de cluster hierárquico, (ACH) e análise de componentes principais (ACP) foram aplicados ao conjunto de dados com vistas a verificar o agrupamento

Fonte: Autor (2021)

das variáveis considerando as variâncias a elas associadas e avaliar a correlação entre os dados obtidos na amostragem espacial das campanhas no estuário do rio Parnaíba.

6. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

6.1. Hidrodinâmica do estuário do rio Parnaíba

A circulação de água no estuário mostrou-se controlada principalmente pelo comportamento das marés. Considerando os dados obtidos na abordagem langrangeana (Figura 4a), a altura da coluna d'água variou de 1,07 a 2,38 m durante a maré de enchente e de 0,91 a 2,37 m na maré de vazante. Nos dados obtidos na abordagem eureliana, a altura da coluna d'água variou de 1,16 a 2,39m na maré de enchente e 1,01 a 2,37m na maré de vazante considerando o Ponto 2 (Figura 4b). No Ponto 5 (Figura 4c), a variação foi de 1,0 a 2,3m na maré de enchente e 1,0 a 2,1m na maré de vazante.

Observa-se maiores altura de água durante a maré de enchente, pois configura-se como período de entrada de água oceânica ao estuário. Os valores medidos estão dentro da faixa de variação de marés para a região, configurada como regiões de meso-maré, aonde a altura chega a alcançar no máximo 2,8m (ANEEL, 2000).









c)



Fonte: Autor (2021)

As Figuras 5a, 5b, 5c e 5d apresentam os volumes totais na bacia de drenagem. Na estação seca, as vazões (Q) variaram entre 160,92 a 1004,50 m³/s, com média 630,72 m³/s na

maré de enchente (Figura 5a) e entre 511,89 a 1209,04 m3/s, com média 854,28 m3/s considerando os dados obtidos na abordagem langrangeana (Figura 5b).

No Ponto 2 (Figura 5c), as vazões variaram entre 440,96 a 1188,47 m³/s, com média 743,24 m³/s na maré de enchente e entre 440,96 a 1668,68 m³/s, com média 1102,80 na maré de vazante. No Ponto 5 (Figura 5d), as vazões variaram entre 133,22 a 679,83 m³/s, com média 428,05 m³/s na maré de enchente e entre 630,50 a 829,01 m³/s, com média 746,28 na maré de vazante.

Figura 5- Volumes hídricos totais de água ao longo do estuário do rio Parnaíba em maré enchente e vazante: a) abordagem Langrangeana enchente; b) abordagem Langrangeana vazante; c) abordagem Eureliana Ponto 2; d) abordagem Eureliana Ponto 5.









c)





Num ecossistema aquático, o balanço hídrico caracteriza a sua interrelação com os sistemas adjacentes. A água é conservativa, ou seja, o volume de água de um sistema é a diferença entre o volume de água que entra e o que sai deste sistema. A conservação do volume de água no sistema implica que o somatório do que entra menos o somatório do que sai é, teoricamente, igual a zero (FONSECA, 2009).

As Figuras 6a, 6b e 6c apresentam o balanço líquido da vazão hídrica considerando os dados obtidos nas abordagens langrangeana e eureliana. As vazões foram mais intensas durante a maré vazante e nos pontos de amostragem mais próximos à foz nos dois eventos de maré (Figura 6b). Esse comportamento demonstra a capacidade de lixiviação do estuário por águas e ressaltam uma maior atuação de águas marinhas no balanço de massas d'água neste corpo hídrico. Os resultados corroboram com os estudos de Cavalcante, 2015 para o estuário do rio Jaguaribe, que apresentava domínio das vazões de vazante no período de menor aporte fluvial.

Figuras 6 - Balanço líquido da vazão hídrica na campanha realizada: a) abordagem Langrangeana; b) abordagem Eureliana Ponto 2; c) abordagem Eureliana Ponto 5.

a)



Fonte: Autor (2021)

Oceano

Rio

6.2 Abordagem Langrangeana

6.2.1 Variáveis hidroquímicas

a)

b)

As Tabelas a seguir apresentam os valores médios dos parâmetros hidroquímicos medidos tanto na maré de enchente (Tabela 3a) quanto na vazante (Tabela 3b) no estuário do rio Parnaíba na abordagem Langrangeana.

Tabelas 3 – Valores médios das variáveis hidroquímicas medidos durante a campanha de campo ao longo do estuário do rio Parnaíba; a) maré enchente; b) maré vazante.

Pontos	рН	Temperatura (°C)	O.D (%)	O.D (mg/L)	Condutividade (mS/cm)	Salinidade (g/kg)	Turbidez (NTU)
P1	7,84	27,25	98,45	6,50	51,50	32,65	1,49
P2	8,28	27,15	103,60	7,60	45,40	28,10	4,99
Р3	8,19	27,50	91,00	7,00	2,90	1,42	0,78
P4	7,78	28,60	94,95	7,35	0,06	0,00	14,02
P5	7,24	29,00	95,00	7,35	0,06	0,00	14,88
P6	7,13	29,10	94,65	7,34	0,06	0,00	8,20

Pontos	pН	Temperatura(°C)	O.D (%)	O.D (mg/L)	Condutividade (mS/cm)	Salinidade (g/kg)	Turbidez (NTU)
P1	8,23	27,30	98,50	6,50	52,05	32,60	9,01
P2	8,28	27,60	110,50	7,80	40,65	24,70	10,53
P3	8,11	28,40	91,90	7,10	4,04	1,93	11,55
P4	7,40	28,65	94,23	7,30	0,07	0,00	13,76
P5	7,08	28,60	94,50	7,32	0,05	0,00	13,07
P6	7,37	29,10	94,00	7,29	0,06	0,00	13,89

Fonte: Autor (2021)

A média do pH das águas ao longo dos pontos do estuário variou entre 7,13 a 8,28 na maré de enchente (Figura 7a) e 7,08 a 8,28 na maré de vazante (Figura 7b), mantendo um comportamento neutro/alcalino. Na maré de vazante e nos pontos mais próximo a foz do rio, o valor do pH foi mais elevado, sobretudo no Ponto 2.



Figura 7– Variação espacial do comportamento do pH em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.



A temperatura média nos pontos, variou de 27,15 a 29,10 °C na maré de enchente (Figura 8a), e 27,30 a 29,10 °C na maré de vazante (Figura 8b). Considerando o gradiente flúvio-marinho, os valores médios foram maiores na maré de enchente e a medida em que os pontos se distanciam da foz.





Fonte: Autor (2021)

Os teores de oxigênio dissolvido apresentaram valores de 6,5 mg/L a 7,35 na maré de enchente (Figura 9a) e 6,5 mg/L a 7,30 na maré da vazante (Figuras 9b). Os teores médios de oxigênio dissolvido foram maiores nos pontos mais próximo a foz e na maré de vazante.





A saturação do oxigênio dissolvido, em média foram maiores nos pontos mais próximos a foz, com valores variando entre 94,65 a 100,28 (%) na maré de enchente (Figura 10a) e 91,90 a 105,40 (%) na maré de vazante (Figura 10b) onde foi observado um trecho mais oxigenado.

Figura 10– Variação espacial do comportamento da saturação de oxigênio dissolvido em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.



Fonte: Autor (2021)

Fonte: Autor (2021)

A condutividade variou de 0,06 mS/cm a 51,5 mS/cm na maré de enchente (Figura 11a) e 0,05 mS/cm a 52,05 mS/cm na maré de vazante (Figura 11b). Observa-se valores elevados nos pontos mais próximos a foz do rio, sobretudo nos Pontos 1 e 2 e decrescente em direção ao continente, chegando próximo ao zero, mostrando a influência de águas salinas no sistema e na sua dinâmica. Observa-se ainda maiores valores de condutividade no Ponto 1 e na maré de enchente, momento em que se tem maior quantidade de água oceânica no estuário.



a)





A salinidade se comportou de forma diretamente proporcional a distribuição da condutividade, com mínimo de 0 g/kg em ambas as marés e máximas de 32,65 g/kg na maré de enchente (Figura 12a) e 32,60 g/kg na maré de vazante (Figura 12b), sendo mais alta nos pontos P1 e P2 confirmando a influência marinha no estuário. Observa-se ainda maiores valores de salinidade no Ponto 1 e na maré de enchente.



Figura 12– Variação espacial do comportamento da salinidade em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.



Os resultados de turbidez aumentaram da foz ao continente com mínimo de 0,78 NTU e máxima de 14,88 NTU na maré de enchente (Figura 13a) e mínimo de 0,48 NTU e máximo de 12,85 NTU na maré de vazante (Figura 13b) obtendo valores maiores no Ponto 5 na distribuição espacial. Quando comparados os resultados entre os regimes de maré, observase maiores valores na maré de enchente.



a)

b)



Fonte: Autor (2021)

Numa visão geral dos resultados da abordagem espacial, os maiores valores foram encontrados na maré de enchente, momento de fluxo da água oceânico no estuário. Observa-se valores de pH, oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade maiores nos pontos mais próximos a foz, podendo ser explicado pelo a presença de águas oceânicas, refletindo a influência marinha na área em estudo. Além disso nos pontos mais distantes da foz do rio, observa-se maiores valores de temperatura, e turbidez o que é condizente com a entrada de massas de água fluviais para o estuário.

O comportamento do pH sendo maiores nos pontos mais próximos a foz do rio está correlacionado a predominância de águas oceânicas no sistema estuarino que segundo Fonseca 2009, possuem características alcalinas, normalmente com pH de 8,2.

Os resultados das variações de temperatura no estuário do rio Parnaíba, corrobora comportamento da temperatura característico de regiões de baixas latitudes, onde a temperatura se mantém constante acima de 28°C durante boa parte do ano (FUNCEME, 2008).

Os resultados de oxigênio dissolvido apresentando valores maiores na maré de vazante nos pontos mais próximos a foz, se explica pelos processos de mistura que são causados pela maré e ventos serem mais intensos seguindo o gradiente flúvio-marinho, promovendo essa melhor oxigenação das águas (PEREIRA; SOARES-GOMES, 2009). Em contrapartida, a sequência de amostragem combinada ao horário, 14:30 às 18:00, pode ter influenciado na queda dos teores de oxigênio dissolvido nos pontos mais distantes a foz, devido a diminuição da atividade fotossintética com a aproximação da noite (CAVALCANTE, 2015).

A variação dos níveis de oxigênio dissolvido e pH, na coluna d'água tem influência sobre diversos fatores físicos e químicos, e consequentemente a precipitação e/ou solubilização dos metais traço. Por exemplo, em um ambiente aeróbio e com pH básico, grande parte dos íons Fe^{3+} e Mn^{3+} presentes na coluna d'água encontram-se precipitados ou complexados, podendo carrear metais que dependam deste substrato (ESTEVES, 1998).

Moraes, 2011 relata que o oxigênio dissolvido na água é resultado da combinação de vários processos, como a fotossíntese realizada pelo fitoplâncton, sendo a degradação da matéria orgânica também um fator condicionante para diminuição de oxigênio dissolvido nas águas, podendo explicar o resultado desta variável apresentada nessa seção. O resultado para oxigênio dissolvido deste estudo corrobora com os de Scharler e Baird, 2000, realizado no estuário do rio Kromme na África do Sul, onde os teores de oxigênio dissolvido variaram entre 6 e 8 mg/L, possivelmente pelo o efeito das marés atuantes na região.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, para o enquadramento dos corpos hídricos de água doce e salobra, os valores de oxigênio dissolvido devem ser superiores a 6 mg/L e 5 mg/L respectivamente (Brasil, 2005). Já para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), um ambiente com valor de oxigênio dissolvido entre 4 e 7 mg/L é considerado ideal para a maioria dos animais aquáticos (EMBRAPA, 2011). Dessa forma, o estuário do Delta do Parnaíba pode ser caracterizado como bem oxigenado, sendo os processos aeróbios mais relevantes.

6.2.2 Material particulado em suspensão

a)

As concentrações do MPS apresentaram concentrações variando entre 0,01 e 0,71 mg/L na maré de enchente (Figura 14a) e 0,02 e 0,81 mg/L na maré de vazante (Figura 14b) da campanha realizada no rio Parnaíba. Ao relacionar o valor do MPS no regime de maré, observase uma pequena acentuação de valor na maré de vazante. Nos pontos mais distantes a foz houve o maior aporte de MPS.

Figura 14– Variação espacial do comportamento do MPS em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.

b)



Fonte: Autor (2021)

Os resultados maiores na maré de vazante são explicados pela entrada da massa de água no estuário que faz com que haja uma ressuspensão do sedimento fino depositado no fundo aumentando os teores de MPS. A concentração de MPS nas águas estuarinas podem causar déficit de oxigênio dissolvido de forma indireta. (ESTEVES, 2011). Considerando essa

informação, observa-se que os valores de MPS corroboram com os dados de oxigênio dissolvido apresentados na seção anterior, onde os valores os baixos teores de OD, nos pontos mais distantes da foz do estuário, podem ocorrer devido às elevadas concentrações de material particulado em suspensão (CAVALCANTE, 2013).

A Tabela 4 demonstra valores de concentração de MPS em diferentes sistemas costeiros.

Localização	Área da bacia	Variação de MPS	Doforâncio	
Locanzação	(km²)	(mg/L)	Kelerencia	
Rio Jaguaribe	72.043	23,1 - 172,9	Fonseca, 2009	
Rio Pacoti (Ceará)	1.000	23,5 - 97,70	Fonseca, 2009	
Rio Yangtze (China)	1.808.000	0,97 – 290	Wen et al., 2013	
Complexo Estuarino				
Arraial/São José	5.414	20 - 189,9	Azevedo, 2019	
(Maranhão)				
Baía de São Marcos	580	105.99 592	Santas 2018	
(Maranhão)	580	105,88 - 585	Santos, 2018	
Rio Anill (Maranhão)	33	55,25 - 191,25	Santos, 2018	
Rio Parnaíba (Piauí)	42.810	0,01 - 0,71	Este estudo	

Tabela 4 – Valores de MPS em diferentes sistemas costeiros. (Locais e concentrações medidas)

Fonte: Autor (2021)

Fonseca (2009) no estuário do rio Jaguaribe (CE) observou concentrações de MPS variando de 23,1 a 172,9 mg/L e no estuário do rio Pacoti (CE) valores de MPS variando de 23,5 a 97,7 mg/L e reporta que as principais fontes desse parâmetro nessas áreas são ressuspensão de partículas previamente depositadas no fundo.

Wen et al. (2013) demonstrou que as concentrações de MPS no rio Yangtze (China) variava de 0,97 a 290 mg/L. O rio Yangtze é o terceiro maior rio do mundo, e em consequência disso, recebe cargas de contaminantes numa escala significativa, dessa forma é esperado valores tão elevados.

Da mesma forma, Azevedo (2019) em seu estudo no Complexo Estuarino Arraial/São José (MA), observou que os valores de MPS variaram de 20 e 189,9 mg/L. Santos (2018) obteve resultados de 105,88 a 583 mg/L na Baia de São Marcos e 55,25 a 191,25 mg/L no estuário do rio Anill, ambos localizados no Estado do Maranhão e a bacia em que estão inseridos, tem uma área em quilômetros relativamente pequena, quando comparados aos outros estudos mencionados.

Os valores observados para o estuário do rio Parnaíba variaram em uma escala bem menor, quando comparados aos estudos comparativos de material particulado em suspensão apresentados nesta seção, mesmo apresentando uma área da bacia significativa, se aproximando a área do rio Jaguaribe.

A amostragem deste estudo foi realizada num período de baixa vazão fluvial (estiagem) onde a entrada de águas oceânicas no estuário, com pH mais elevado, tendem a contribuir para uma retirada de MPS da água por meio da floculação. Além disso, com a ausência de chuvas menos material é lixiviado da bacia para o leito fluvial e portanto, as águas naturalmente terão menor MPS. Assim a bacia do rio Parnaíba, pode ser considerada uma bacia de baixo impacto onde predominam vazios de ocupação apresentando uma baixa densidade demográfica, o que a torna um ambiente natural com fontes eminentemente difusas.

6.2.3 Teores de metais traço no MPS

a)

Tabela 5 - Distribuição espacial dos valores médios de metais traço obtidos durante a campanha de campo ao longo do estuário do rio Parnaíba. Cadmio e cobalto em μg/kg, chumbo, zinco e ferro em mg/kg. Direção do fluxo: a) maré enchente; b) maré vazante.

Pontos	Cd	Со	Pb	Zn	Fe
P1	9,05	19,55	0,14	1,29	6,26
P2	1,70	3,20	0,03	0,33	3,50
P3	38,38	55,05	0,85	4,10	30,89
P4	1,39	2,33	0,03	0,18	0,86
P5	0,90	0,00	0,04	0,05	0,74
P6	1,90	0,00	0,04	0,12	1,24
b)					
Pontos	Cd	Со	Pb	Zn	Fe
P1	1,74	3,25	0,03	0,35	0,99
P2	2,03	3,80	0,04	0,26	1,16
P3	37,70	65,51	0,89	4,88	33,52
P4	1,81	1,25	0,06	0,23	1,48
P5	1,33	0,00	0,04	0,02	0,85
P6	1,66	0,00	0,18	0,37	1,16

Analisando os dados da abordagem espacial do estudo, observa-se os metais cádmio e cobalto, tiveram resultados de menores teores, sendo apresentadas em uma escala de micrograma por kilograma (µg/kg). Já os metais que apresentaram maiores detecção no MPS foram o chumbo, o zinco e o ferro, onde estes foram calculados numa escala de miligrama por quilogramas (mg/kg).

O cádmio foi o metal com menores concentrações detectadas na campanha realizada no estuário do rio Parnaíba. O valor médio foi maior na maré de enchente (Figura 15a) e variaram de 0,90 a 38,38 µg/kg, enquanto que na maré de vazante (Figura 15b) variaram de 1,33 a 37,70 µg/kg.

Figura 15– Variação espacial do comportamento do cádmio em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.



Fonte: Autor (2021)

O cobalto apresentou valores entre não detectável a 55,05 μ g/kg na maré de enchente (Figura 16a) e não detectável a 65,51 μ g/kg na maré de vazante (Figura 16b). Observase maiores concentrações de cobalto na maré de enchente.



Figura 16- Variação espacial do comportamento do cobalto em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do

rio Parnaíba.



O chumbo apresentou comportamento similar considerando os diferentes fluxos de maré, variando entre 0,03 mg/kg e 0,85 mg/kg na maré de enchente (Figura 17a) e 0,03 mg/kg e 0,89 mg/kg na maré de vazante (Figura 17b).

Figura 17– Variação espacial do comportamento do chumbo em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.



Fonte: Autor (2021)

As concentrações de zinco, igualmente ao chumbo, não se diferenciaram muito quando comparadas os diferentes fluxos de maré. Na maré de enchente (Figura 18a) a concentração variou de 0,05 a 4,10 mg/kg e na maré de vazante (Figura 18b) de 0,02 a 4,88 mg/kg.



Figura 18- Variação espacial do comportamento do zinco em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio

O ferro foi o metal que apresentou maiores valores de concentração no MPS, os quais variaram entre 0,74 e 30,89 mg/kg e 0,85 a 33,53 mg/kg, respectivamente na maré de enchente e de vazante. Dessa forma, observa-se maior concentração de ferro na maré de enchente (Figura 19b).

Figura 19– Variação espacial do comportamento do ferro em maré de enchente a) e vazante b) no estuário do rio Parnaíba.





Observa-se que os teores de metais traço encontrados no MPS são maiores nos pontos mais próximos a foz, sobretudo no Ponto 3 e que ao haver mudança de maré os teores

Fonte: Autor (2021)

tendem a decair apresentando uma amplitude inferior quando comparados aos valores maiores de detecção.

Esse resultado pode ser explicado por a área ser de Zona Máxima de turbidez, que é caracterizada pela convergência de colóides e mps nos sistemas estuarinos. Normalmente esse fenômeno ocorre quando há mistura de aguas fluviais e marinhas. A ZMT propicia a floculação, precipitação e deposição de mps (AZEVEDO, 2009). Consequentemente, na ZMT as concentrações de partículas orgânicas e inorgânicas terão tendência de diminuição.

A Tabela 6 demonstra valores médios de concentração de metais traço no MPS em diferentes sistemas costeiros.

Tabela 6 – Valores médios de concentrações de metais traço no MPS em diferentes sistemas costeiros. (Locais e concentrações medidas)

Localização	Cd	Pb	Zn	Referência
Rio Macaé (RJ)	*	3,7	*	Molisani e Esteves, 2013
Rio Jaguaribe (CE)	*	11,95	4,9	Dias, 2007
Rio Yangtze (China)	*	*	577	Wen, 2013
Rio Cambé (PR)	3,3	*	*	Yabe e Oliveira, 1998
Lagoa dos Patos (RS)	1,15	*	*	Barbosa et al., 2012

Fonte: Autor (2021)

As concentrações de chumbo nesta campanha são consideradas baixa, quando comparados a estudos como o de Molisani e Esteves, 2013 no rio Macaé (RJ), que concluiu que as emissões totais de chumbo por fontes naturais são numa média de 3,7 mg/g. De forma igual, quando comparados aos resultados dos estudos de Dias, 2007 que detectou no estuário do rio Jaguaribe uma variabilidade entre 11,95 mg/g de chumbo em junho de 2006.

As concentrações de chumbo estão fortemente ligadas a fontes antrópicas como lançamentos de efluentes domésticos e industriais, além da deposição atmosférica pela emissão de combustíveis fósseis que aumentou no mundo nos últimos anos. A área em estudo é considerada turística e recebe visitantes durante o ano inteiro levando ao aumento do tráfego de embarcações no estuário, além de não possuir muita cobertura de saneamento e o uso de fertilizantes para atividades agrícolas.

Com base em estudos realizados nos levantamentos exploratórios e de reconhecimento dos solos dos Estados do Nordeste, o baixo Parnaíba, apresenta solos predominantemente do tipo Neossolos e Latossolos. Nos latossolos ocorre a predominância de óxidos de ferro, que com a presença de oxigênio adsorvem outros metais traço, como o zinco, e sedimentam-se no fundo do corpo aquático (EMBRAPA, 2006). Assim, a ocorrência de altas concentrações de ferro neste estudo, pode estar relacionada ao tipo de solo presente na região.

Os valores de zinco obtidos neste estudo corroboram com os resultados de Dias, 2007 no estuário do rio Jaguaribe (CE), onde obteve concentrações de 4,9 mg/g no mês de setembro de 2005, época de estiagem. Wen, 2013 no estuário do rio Yangzte, observou concentrações média de zinco de 577 mg/kg.

O presente estudo demonstrou resultados menores do que os constatados nos estudos anteriormente citados. Dessa forma, acredita-se que o aporte de zinco esta muito provavelmente ligado a fontes naturais como denudação física e química dos solos urbanos e deposição atmosférica, além da relação como tipo de solo presente na região que favorece a adsorção do metal referido.

Yabe e Oliveira, 1998, determinaram em seu estudo no rio Cambé na bacia do Ribeirão (PR), concentrações média de cádmio de 3,3 g/L. Em um outro estudo semelhante, Barbosa et al., 2012 determinou concentrações média de cádmio 1,15 mg/kg no estuário da Lagoa dos Patos (RS) que é região de zona portuária altamente impactada por atividades antrópicas como indústrias de pescado, de refino de petróleo e de fertilizantes. Assim, no presente estudo, o cádmio apresentou resultados bem baixos, comparados aos estudos citados como base de referência

Ao analisar o comportamento dos metais na bacia do rio Parnaíba, observa-se que suas concentrações são consideradas baixas, conferindo a bacia uma configuração de um ambiente natural com baixa contaminação e fontes eminentemente difusas, corroborando com as características anteriormente apresentadas de que é uma bacia de baixo impacto.

6.2.4 Analíse Estatística

O número de amostras compreende 4 medidas, contemplando a amostragem subsuperfície e fundo em duplicatas na coluna d'água. A justificativa dessa forma de abordagem é considerando que o estuário do rio Parnaíba é bem misturado, não havendo valores discrepantes numa escala significativa entre as amostras analisadas.

A Tabela 7 apresenta a estatística descritiva do conjunto de dados obtidos no *screenig* realizado durante na campanha realizada em setembro de 2019. Através da análise foi possível avaliar o comportamento geral dos diferentes indicadores geoquímicos determinantes para a pesquisa.

	Ν	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Variância	Desv. Padrão
pН	24	7,78	7,83	7,06	8,44	0,26	0,51
Т	24	28,19	28,55	27,10	29,10	0,59	0,77
OD%	24	96,07	94,95	86,80	110,50	20,85	4,57
OD	24	7,09	7,20	6,40	7,80	0,15	0,38
CE	24	16,41	0,37	0,05	52,50	518,97	22,78
NTU	24	4,87	3,25	0,43	13,96	20,14	4,49
S	24	10,12	0,02	0,00	33,10	204,60	14,30
Pb	24	0,20	0,04	0,01	0,97	0,10	0,32
Zn	24	1,01	0,30	0,02	4,99	2,81	1,68
Fe	24	6,89	1,11	0,66	34,04	139,48	11,81
MPS	24	0,41	0,43	0,01	0,89	0,07	0,26
Co	24	12,83	2,44	0,00	65,60	530,64	23,04
Cd	24	8,78	1,87	0,81	44,01	196,12	14,00

Tabela 7: Estatística descritiva dos dados brutos do screening, obtidos no período de estiagem setembro de 2019.

Fonte: Autor, 2021.

Considerando o conjunto de dados realizamos a avaliação da normalidade dos dados através do teste de *Shapiro – Wilk*. Em geral os dados apresentaram comportamento não paramétrico (p > 0,05).

A partir da constatação que os dados seguem uma distribuição não paramétrica, foi determinada a correlação *Spearman* com o intuito de evidenciar as particularidades do sistema estuarino para as diferentes variáveis avaliadas. Na Tabela 8, em destaque (negrito/vermelho) são apresentados os valores de correlação significativos.

	pН	Т	OD%	OD	CE	NTU	S	Pb	Zn	Fe	MPS	Со	Cd
pН	1,000												
Т	-0,626	1,000											
OD%	0,232	-0,523	1,000										
OD	-0,477	0,575	-0,062	1,000									
CE	0,705	-0,841	0,527	-0,667	1,000								
NTU	-0,337	0,569	-0,219	0,512	-0,644	1,000							
S	0,670	-0,897	0,575	-0,702	0,948	-0,612	1,000						
Pb	0,165	0,137	-0,376	0,148	-0,101	0,075	-0,101	1,000					
Zn	0,687	-0,412	-0,052	-0,467	0,585	-0,352	0,534	0,513	1,000				
Fe	0,275	-0,297	-0,231	-0,304	0,411	-0,202	0,357	0,494	0,703	1,000			
MPS	-0,584	0,433	-0,039	0,198	-0,535	0,274	-0,491	-0,416	-0,832	-0,736	1,000		
Co	0,707	-0,704	0,207	-0,333	0,694	-0,392	0,698	0,384	0,781	0,665	-0,843	1,000	
Cd	0,310	-0,198	-0,114	-0,090	0,242	-0,074	0,232	0,641	0,697	0,749	-0,771	0,639	1,000

Tabela 8 - Correlações de ordem de classificação de Spearman (Hidroquímica_Metais_MPS). Correlações marcadas excluídas em pares de MD são significativas em p<0,05.

Fonte: Autor, 2021.

De acordo com o teste de *Spearman*, verifica-se que o pH apresentou correlação positiva com CE (r = 0,705) e S (r = 0,670) e negativa com MPS (r = -0,584) o que demonstra que a entrada de massas de água salinas no estuário promove o aumento da força iônica das águas levando a redução nas concentrações do MPS, deposição do MPS na fase sedimentar.

Isso é corroborado pelas correlações negativas entre MPS e CE (r = -0,535) e S (r = -0,491). Também sustenta essa suposição as correlações negativas observadas entre NTU e CE (r = -0,644) e S (r = -0,612).

Ao mesmo tempo, as correlações negativas observadas entre OD, OD% e os metais demonstram que as águas mais óxidas promovem a formação de minerais de ferro (óxidos-hidróxidos de ferro) com capacidade de adsorver outros íons metálicos.

Quanto ao MPS observa-se um comportamento inverso aos metais quando relacionado aos parâmetros hidroquímicos, onde há existência de ligação positiva entre MPS e temperatura (r = 0,433), oxigênio dissolvido (r = 0,575) e turbidez (r = 0,569), resultando numa conclusão que em águas pouco oxigenadas e com temperatura alta, onde há o favorecimento de processos biológicos, o teor de MPS aumenta dentro do sistema.

Na Figura 20 estão apresentados os dados da análise estatística de agrupamento utilizada a fim de avaliar a correlação entre os dados dos parâmetros hidroquímicos, MPS e metais traço, obtidos na amostragem espacial da campanha realizada no estuário do rio Parnaíba.



Figura 20 - Análise de agrupamento das variáveis hidroquímicas, metais traço e MPS durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021)

Na Figura 20, é observada a formação de três grupos. O grupo 1 corresponde a todos os metais, o grupo 2 às variáveis turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido e MPS, e o grupo três corresponde a salinidade, condutividade, saturação de oxigênio e pH. Esse padrão de agrupamento corrobora com os resultados apresentados anteriormente no teste de *Spearman*.

A agregação dos metais em um único grupo diz respeito a maior similaridade de comportamento entre eles. Isto pode demonstrar a associação destes metais estarem adsorvidos, principalmente, em minerais neoformados, como óxido-hidróxidos de ferro e sofrerem deposição no sedimento. Fato evidenciado pelas correlações negativas entre eles e o oxigênio dissolvido retratado no teste de *Spearman* e pelo aumento da força iônica das águas. Águas mais óxidas também favorece a oxidação das frações orgânicas de MPS, reduzindo sua capacidade em reter metais.

Com a finalidade de verificar o agrupamento das variáveis considerando as variâncias a elas associadas, foi realizada a análise multivaridada por Compontentes principais (ACP) (Figura 19). Com vistas a determinar o número ideal de componentes principais a serem extraídos, foi utilizado o critério Scree plot (Figura 21).



Figura 21 - Scree plot, metais traço e MPS durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021)

Desta forma um total de três componentes explicam 89,2% da variância total dos dados, ou seja, explicam mais adequadamente o comportamento do conjunto de dados (Tabela 9). A primeira componente (PC1) explica 46,8% da variância dos dados demonstrando a relação inversa que ocorre entre os metais traço determinados e os valores de MPS (Figura 21). O PC2 agrega as variáveis temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade e explica

Tabela	Tabela 9 – Componentes principais (Hidroquímica_Metais_MPS).							
	CP1	CP2	CP3					
pH	0,444	0,673	-0,225					
Т	-0,193	-0,916	0,075					
OD%	-0,342	0,398	-0,826					
OD	0,013	-0,821	-0,551					
Ec	-0,178	0,956	-0,150					
NTU	-0,233	-0,643	0,091					
Sali	-0,187	0,957	-0,135					
Pb	0,975	-0,078	0,106					
Zn	0,978	0,045	0,125					
Fe	0,975	0,012	0,156					
MPS	-0,808	-0,351	0,217					
Co	0,972	0,071	0,115					
Cd	0,980	0,026	0,071					
Expl.Var	5,890	4,503	1,208					
Prp.Totl	0,453	0,346	0,093					
Var explicada	46,766	34,404	8,077					
Cumulativa	46,766	81,169	89,246					

34,4% da variância total (Figura 21), corroborando com a análise de agrupamento feita anteriormente.

Fonte: Autor (2021)

Na análise de componentes principais (PCA), como mostrado na Figura 22, verifica-se um resultado em consonância com a análise de cluster, onde correlacionam-se entre si no quadrante 1 os parâmetros pH, salinidade e condutividade, no quadrante 3 os parâmetros turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura e MPS e no quadrante 4 todos os metais.

Observa-se uma relação inversa entre o quadrante 1 e o 3, identificando que a medida que o pH, a salinidade e a condutividade aumenta, a turbidez, a temperatura e o oxigênio dissolvido diminui. Esse processo é verificado também quando relacionados os metais e a saturação de oxigênio.



Figura 22 - Análise de componentes principais das variáveis hidroquímicas, metais traço e MPS durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021)

6.3 Abordagem Eureliana

6.3.1 Fluxo instantâneos de MPS na bacia do rio Parnaíba

A Figura 23a apresenta os resultados dos fluxos de MPS no Ponto 2 e a Figura 23b apresenta os resultados dos fluxos de MPS no Ponto 5 considerando os dados coletados na abordagem eureliana durante a campanha realizada.



Figura 23 – Fluxo de MPS no Ponto 2 (a) e Ponto 5 (b) durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

b)

a)





Para o fluxo instantâneo de MPS da bacia do rio Parnaíba, os valores variaram entre 13,23 e 513,35 g/s na maré de enchente e de 75,35 e 708,90,23 na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os valores variaram entre 22,65 e 101,97 g/s na maré de enchente e 8,93 e 47,29 g/s na maré de vazante.

Os maiores fluxos de MPS são observados no Ponto 2, ponto onde a distância para a foz é menor, podendo refletir na entrada e saída de massa de água, que transporta maior material particulado em suspensão. Por estar localizado mais próximo a foz do rio Parnaíba, o ponto 2 sofre maior influência marinha. Apesar disto, não houve diferença significativa na variação da altura de maré quando comparado ao Ponto 5, que foi em média 1,35m. Por outro lado, o Ponto 5 se encontra mais próximo a bacia de drenagem, o que confere a entrada maior de águas fluviais ao estuário.

O chamado estofo de maré é um curto período em que a maré enchente atinge o nível mais elevado e passa para o estado de maré vazante, e em que o sentido da maré se inverte. Neste período não ocorre qualquer alteração do nível da superfície da água, e a intensidade da corrente da maré atinge o valor zero (RGCI, 2007).

Na terceira e quarta hora da maré de vazante são onde encontramos os maiores fluxos de MPS. A explicação para esse fato se relaciona a pouca influência da maré por conta das maiores velocidades de corrente nesses horários, acarretando a um barramento hidráulico do material particulado advindo da bacia de drenagem, que são em maior número quando comparadas as águas do oceano. O barramento hidráulico é a retenção de MPS no estuário e isso se dá pelas diferenças de densidade da água do mar e da bacia de drenagem. Logo, o que se pode concluir é que quando a maré enche, ela barra o MPS e em contrapartida, quando a maré vaza, a concentração de MPS diminui.

Ao observar os dois pontos de fundeio, conclui-se que, no estuário mais adentro, chamado de estuário superior correspondente ao Ponto 5 na maré enchente, ocorre a retenção de MPS e uma pequena contribuição da bacia de drenagem para o estuário na maré vazante. Esse comportamento é verificado de forma oposta ao Ponto 2, mais próximo a foz. Logo, esse processo de retenção no estuário superior e retrabalhamento no estuário mais inferior, origina os deltas nos ambientes aquáticos.

6.3.2 Fluxo instantâneos de metais traço na bacia do rio Parnaíba

Os valores obtidos para os pontos de fundeio estudados no estuário do rio Parnaíba durante a campanha estão descritos na Tabela 10 e na Figura 24a (Ponto2) e 24b (Ponto 5) a seguir.

Tabela 10 – Fluxo instantâneo de Metais traço no Ponto 2 (a) e Ponto 5 (b) do estuário do rio Parnaíba. Direção do fluxo, onde (Flood) = maré de enchente (Ebb) = maré de vazante. (Flx- Cd e Flx-Co = g/dia. Flx-Pb; Flx-Zn; Flx-Fe = kg/dia ;)

a)						
Maré	Hora	Flx - Cd	Flx - Co	Flx - Pb	Flx - Zn	Flx - Fe
Enchente	1	0,0003	0,0001	0,03	0,05	0,23
	2	0,0016	0,0004	0,11	0,22	1,00
	3	0,0025	0,0006	0,33	0,64	2,08
	4	0,0031	0,0021	0,36	0,77	1,44
	5	0,0009	0,0012	0,09	0,24	0,62
X 7 4	6	0,0050	0,0042	0,40	1,22	3,93
Vazante	7	0,0014	0,0000	0,21	0,25	0,90
	8	0,0005	0,0008	0,06	0,05	0,78
	9	0,0010	0,0005	0,08	0,07	0,54
	10	0,0085	0,0024	0,70	1,15	4,36
Enchente	11	0,0008	0,0002	0,08	0,09	0,43

b)

Maré	Hora	Flx - Cd	Flx - Co	Flx - Pb	Flx - Zn	Flx - Fe
Enchente	1	0,0005	0,0002	0,05	0,09	0,50
	2	0,0002	0,0001	0,02	0,03	0,13
	3	0,0004	0,0001	0,01	0,08	0,28
	4	0,0005	0,0002	0,00	0,12	0,43
	5	0,0007	0,0003	0,02	0,15	0,51
	6	0,0007	0,0002	0,01	0,22	0,60
Vazante	7	0,0006	0,0000	0,01	0,11	0,34
	8	0,0010	0,0000	0,01	0,16	0,51
	9	0,0026	0,0000	0,02	0,39	1,56
	10	0,0011	0,0000	0,01	0,22	0,52
	11	0,0009	0,0000	0,01	0,22	0,52
	12	0,0011	0,0000	0,01	0,17	0,72

Fonte: Autor (2021)

a)



b)



Fonte: Autor (2021)

Os fluxos de cádmio variaram entre 0,0003 e 0,0085 kg/dia na maré de enchente e entre 0,0005 e 0,0050 kg/dia na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os fluxos variaram

entre 0,0002 e 0,0007 kg/dia na maré de enchente e 0,0006 e 0,0026 kg/dia na maré de vazante. Ao comparar os valores nos regimes de maré, observa-se maiores valores médios na maré de enchente no P2 e na maré de vazante no P5 (0,0027 kg/dia no P2; 0,0012 kg/dia no P5).

Os fluxos de cobalto variaram entre 0,0001 e 0,0024 kg/dia na maré de enchente e entre 0 e 0,0042 kg/dia na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os fluxos variaram entre 0,0001 e 0,0003 kg/dia na maré de enchente e não houve detecção de cobalto na maré de vazante. Ao comparar os valores nos regimes de maré, observa-se maiores valores médios na maré de vazante no P2 e na maré de enchente no P5 (0,0014 kg/dia no P2; 0,0002 kg/dia no P5).

Os fluxos de chumbo variaram entre 0,03 e 0,70 kg/dia na maré de enchente e entre 0,06 e 0,40 kg/dia na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os fluxos variaram entre não detectável e 0,05 kg/dia na maré de enchente e 0,01 e 0,02 kg/dia na maré de vazante. Ao comparar os valores nos regimes de maré, observa-se maiores valores médios na maré de enchente em ambos os pontos (0,25 kg/dia no P2; 0,02 kg/dia no P5).

Os fluxos de zinco variaram entre 0,05 e 1,15 kg/dia na maré de enchente e entre 0,05 e 1,22 kg/dia na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os fluxos variaram entre 0,03 e 0,22 kg/dia na maré de enchente entre 0,11 e 0,39 kg/dia na maré de vazante. Ao comparar os valores nos regimes de maré, observa-se maiores valores médios na maré de vazante em ambos os pontos (0,43 kg/dia no P2; 0,22 kg/dia no P5).

Os fluxos de ferro variaram entre 0,23 e 4,36 kg/dia na maré de enchente e entre 0,54 e 3,93 kg/dia na maré de vazante no Ponto 2. No Ponto 5 os fluxos variaram entre 0,13 e 0,60 kg/dia na maré de enchente entre 0,34 e 1,56 kg/dia na maré de vazante. Ao comparar os valores nos regimes de maré, observa-se maiores valores médios na maré de enchente no P2 e na maré de vazante no P5 (1,62 kg/dia no P2; 0,70 kg/dia no P5).

O cádmio e o cobalto foram os metais com menores fluxos observados dentro do estuário. Já o chumbo, o zinco e o ferro se apresentaram em maior fluxo. Portanto a ordem crescente de fluxo de metais pode ser descrita como Cd<Co<Pb<Zn<Fe.

Ao relacionar os dados de fluxo e vazão (Figuras 5b e 5c), pode-se observar uma relação entre as duas variáveis, onde com aumento da vazão, os fluxos de materiais (MPS e metais) também aumentam.

Os resultados dos fluxos de metais corroboram com os resultados das concentrações no MPS. Ao observar os dois gráficos conclui-se que na terceira hora da maré de vazante (horas

13:00 e 15:00) ocorre as maiores concentrações de fluxos de metais, corroborando com os fluxos de MPS calculados. Assim, a contribuição da bacia de drenagem para o estuário do rio Parnaíba se torna significativa em termos tanto de MPS quanto para metais pesados.

6.3.3 Balanços de Massas 6.3.3.1 Balanço de MPS

A Figura 25 apresenta o balanço do MPS nos pontos de fundeio (P2 e P5) no estuário do rio Parnaíba, durante a campanha realizada.



Figura 25 – Fluxo de MPS no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

O Ponto 2 contribui com 114,28 ton/dia de MPS, onde 36,52 ton/dia foram exportados, havendo uma retenção por parte do estuário de 77,76 ton/dia. Considerando a bacia de drenagem, o valor de entrada no estuário foi de 9,94 ton/dia de MPS onde foram exportados 169,99 ton/dia para o oceano adjacente, logo o estuário contribui com 160,05 ton/dia de MPS. O balanço líquido resultante do total retido (77,76 ton/dia) e o total exportado (160,5 ton/dia) foi igual a 82,29 ton/dia exportados do estuário para a costa Atlântica adjacente.

Corroborando com os resultados do fluxo de MPS, em que se nota uma contribuição menor da bacia de drenagem para o estuário na maré vazante. Diante da análise do balanço de MPS, onde o fluxo de saída é maior, nas condições hidrodinâmicas reinantes no período de estiagem, o estuário comporta-se como exportador de materiais carreados em suspensão.

6.3.3.2 Balanço de metais traço no MPS

Fonte: Autor (2021)

55

As Figura 26 a 30 apresenta o balanço de metais traço do MPS nos pontos de fundeio (P2 e P5) no estuário do rio Parnaíba, durante a campanha realizada.



Figura 26 - Fluxo de cádmio no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021)

Para o cádmio (Figura 26), o balanço mostrou que no Ponto 2, o valor de entrada foi de 0,014 kg/dia de Cd, sendo exportados 0,003 kg/dia de Cd, resultando em uma retenção de 0,11 kg/dia pelo estuário.

A bacia de drenagem contribuiu com 0,007 kg/dia, onde 0,012 kg/dia foram exportados. Logo, observa-se que a estuário contribuiu com 0,004 kg/dia de cádmio para o oceano adjacente. Considerando o balanço líquido resultante do total retido (0,011 kg/dia) e total exportado (0,004 kg/dia), conclue-se que o estuário se comporta como retentor do metal cádmio.



Figura 27 - Fluxo de cobalto no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021)

Para o cobalto (Figura 27), o balanço mostrou que no Ponto 2, houve uma entrada de 0,004 kg/dia, sendo exportados 0,001 kg/dia, resultando em uma retenção de 0,003 kg/dia pelo o estuário.

Não houve contribuição detectada de cobalto pela bacia de drenagem ao estuário. Porém, este contribuiu com 0,009 kg/dia para o oceano adjacente. O balanço líquido resultante do total retido (0,003 kg/dia) e o total exportado (0,009 kg/dia) foi igual a 0,0006 kg/dia exportados do estuário para a costa Atlântica adjacente, concluindo que o estuário se comportou como exportador de cobalto.

Figura 28 - Fluxo de chumbo no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.



Quanto ao chumbo (Figura 28), o balanço de massa mostrou que no Ponto 2, o valor de entrada foi de 1,25 kg/dia e o de saída 0,12 kg/dia, ficando retidos no estuário 1,13 kg/dia.

No Ponto 5 houve uma entrada de 0,07 kg/dia e saíram 1,21 kg/dia, sendo 1,14 kg/dia o valor de contribuição do estuário para o Atlântico Equatorial. O balanço líquido resultante do total retido (1,13 kg/dia) e o total exportado (1,14 kg/dia) foi igual a 0,01 kg/dia exportados do estuário para a costa Atlântica adjacente, concluindo que o estuário se comportou como exportador de chumbo.

Figura 29 - Fluxo de zinco no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.



Fonte: Autor (2021)

Ao observar o comportamento do zinco (Figura 29), o balanço de massa mostrou que no Ponto 2, o valor de entrada foi de 2,16 kg/dia e o de saída foi 0,70 kg/dia, ficando retidos no estuário 1,46 kg/dia de zinco por parte do oceano.

No Ponto 5 houve uma entrada de 1,27 kg/dia, onde 2,60 kg/dia foram exportados. Dessa forma, observa-se que o estuário contribuiu com um valor de 1,33 kg/dia de zinco para o oceano. Considerando o balanço líquido resultante do total retido (1,46 kg/dia) e total exportado (1,33 kg/dia), conclue-se que o fluxo de saída foi menor, conferindo ao estuário a característica de retentor de zinco.



Figura 30 - Fluxo de ferro no Ponto 2 e Ponto 5 durante a estação seca no estuário do rio Parnaíba.

Fonte: Autor (2021

Para o ferro (Figura 30), o balanço de massa mostrou que no Ponto 2, o os valores de entrada foram de 8,10 kg/dia e desses, 2,45 kg/dia foram exportados, ficando retidos 5,65 kg/dia de ferro no estuário.

A bacia de drenagem contribuiu com 4,19 kg/dia, onde 8,22 kg/dia foram exportados. Logo, observa-se que a estuário contribuiu com 4,03 kg/dia de ferro para o oceano adjacente. Considerando o balanço líquido resultante do total retido (5,65 kg/dia) e total exportado (4,03 kg/dia), conclue-se que o fluxo de saída foi menor e que o estuário se comporta como retentor de ferro.

As estimativas de balanço de massa mostraram que o o estuário tem a capacidade de retenção dos metais cádmio, zinco e ferro agindo como sorvedouro destes metais e age com fonte exportadora de cobalto e chumbo, mesmo que em pequenas concentrações. O Atlântico Equatorial contribui com concentrações de cobalto e chumbo, enquanto que a bacia de drenagem contribui com concentrações de cádmio, zinco e ferro para o estuário do rio Parnaíba.

Os óxidos de ferro presentes na coluna d'água em grandes concentrações por conta da formação geológica da região, são capazes de adsorver outros metais, sobretudo o zinco, o cádmio e o chumbo (LU et al., 2014), explicando a conclusão demonstrada.

7. CONCLUSÃO

Ao avaliar as características hidrodinâmicas da região do Delta do Parnaíba, conclue-se que a altura da coluna d'água se encontra em consonância com características de meso-maré e maiores valores durante a maré de enchente que é o período em que se encontra mais água oceânica no sistema estuarino.

No geral, os parâmetros hidroquímicos tiveram resultados maiores na maré de enchente, com valores de pH, oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade maiores nos pontos mais próximos a foz, por conta da presença de águas oceânicas que tem alto teor dessas variáveis, refletindo a influência marinha na área em estudo. Além disso nos pontos mais distantes da foz do rio, observa-se maiores valores de temperatura, e turbidez, os quais conferem a área um ambiente apropriado para degradação de matéria orgânica e depleção de oxigênio.

Os teores de MPS tiveram maior aporte na maré de vazante, por conta da entrada de massa de água que desestabiliza os sedimentos, e nos pontos mais distantes a foz. Quanto as concentrações de metais traço no estuário do rio Parnaíba, as maiores detectadas foram do ferro, seguido do zinco e chumbo, isso estando relacionado a formação geológica de solos da região da área de estudo que são ricos em óxidos de ferro, capazes de adsorver outros metais, como no caso o zinco, cádmio e chumbo, sendo portanto, sua origem caracterizada como natural. O cobalto e o cádmio foram os que tiveram menores detecções na campanha.

A ocorrência da correlação negativa entre pH, condutividade e salinidade e MPS demonstra que na presença de águas oceânicas, a tendência da concentração de MPS é reduzir. Por outro lado, a correlação positiva entre o MPS, oxigênio dissolvido e turbidez demonstra que em águas poucos oxigenadas com temperaturas elevadas o teor de MPS aumenta. A análise de cluster hierárquico e de componentes principais, demonstra a interação entre os metais num grupo único, inferindo na adsorção destes e deposição no sedimento.

Na terceira e quarta hora da maré de vazante são onde encontramos os maiores fluxos de MPS por conta do barramento hidráulico do material particulado advindo da bacia de drenagem, que são em maior número quando comparadas as águas do oceano ocorrido nesses horários no estofo da maré. O barramento hidráulico é a retenção de MPS no estuário e isso se dá pelas diferenças de densidade da água do mar e da bacia de drenagem.

No estuário superior, correspondente ao Ponto 5, na maré enchente, ocorre a retenção de MPS e uma pequena contribuição da bacia de drenagem para o estuário na maré

vazante. Esse comportamento é verificado de forma oposta ao Ponto 2, mais próximo a foz. Logo, esse processo de retenção no estuário superior e retrabalhamento no estuário mais inferior, origina os deltas nos ambientes aquáticos.

Nos resultados do fluxo de MPS, nota-se uma contribuição menor da bacia de drenagem para o estuário na maré vazante e diante da análise do balanço líquido resultando de MPS, nas condições hidrodinâmicas reinantes no período de estiagem, o estuário comporta-se como exportador de materiais particulado em suspensão.

Ao estimar os aportes de metais traço da bacia de drenagem para o Delta estuarino do rio Parnaíba, foi possível verificar que a principal contribuição da bacia é nas concentrações de cádmio, zinco e ferro, cujo balanço líquido resultante configurou o estuário como retentor desses metais. Estes, podem ser considerados contaminantes resultantes das principais atividades antrópicas presentes e processos inseridos na bacia de drenagem como as práticas agrícolas e falta de saneamento.

Este conjunto de informações, tem grande relevância por serem utilizadas para a tomada de decisões pelos agentes públicos no que se refere ao gerenciamento e regulamentação das diversas atividades localizadas na bacia e em particular no Delta estuarino do Parnaíba, visando a melhoria da área, diminuindo seu impacto nos ecossistemas costeiros e assim podendo alcançar objetivos para um desenvolvimento sustentável.

É importante salientar que estes resultados de balanço são apenas uma estimativa e que as medidas de fluxos instantâneos extrapoladas para o período de 24h ou qualquer outro período de tempo devem ser interpretadas com cuidado, uma vez que não é possível ter certeza da constância destes valores ao longo do tempo. Serão ainda necessárias mais campanhas, sobretudo em outros eventos de sazonalidade para complementação dos dados obtidos.

8. REFERÊNCIAS

ALLAN, J. D.; CASTILLO, M. M. Stream Ecology. Structure and Function of Running Waters. 2a Edition. Springer. 436p. 2007.

Alonso Castillo ML, Sanchez Trujillo I, Vereda Alonso E, Garcia de Torres A, Cano Pavon JM. **Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Malaga Bay, Region of Andalucia, Southern Spain).** Mar Pollut Bull 2013;76: 427–34. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.031.

ALVES NETO J. L. Et al. **Transposição de Cádmio e Zinco da Baía de Sepetiba, e sua Deposição em Sedimentos do Estuário do Rio Cabuçu-Piraquê** (Rio de Janeiro, Brasil). Revista Virtual de Química. V. 6, n. 5, 2014.

AMORIM, Nívea Santos. **Processos de diagênese de metais na água intersticial de sedimento marinho da região de Cabo Frio, RJ.** Niterói : UFF. Programa de Geoquímica, 2012.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Descarga Média de Longo Período: Bacias Hidrográficas Brasileiras. Disponível em: http://www.anel.gov.br. Acessado em Fevereiro de 2021. 2000.

ASTON, S.R. Et al. Mercury in Lake Sediments: A Possible Indicator of Technological Growth. Nature, v. 241, p. 450-451, 1973.

AZEVEDO, Igor Hamid Ribeiro. **Dinâmica e distribuição de metais no complexo estuarino Arraial/ São José, Maranhão**. 2019. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Oceanografria, Instituto Ciências do Mar, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

BARBOSA, Fabiana & WALLNER-KERSANACH, Monica & BAUMGARTEN, Maria. (2012). Metais traço nas águas portuárias do estuário da Lagoa dos Patos, RS. Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology. 16. 27. 10.14210/bjast.v16n2.p27-36.

BASTAKOTI, U., Robertson, J., Bourgeois, C. et al. **Temporal variations of trace metals and a metalloid in sediment from temperate estuarine mangroves**. Environ Monit Assess 191, 780 (2019). https://doi.org/10.1007/s10661-019-7916-z

BERTOLDI, Larissa. Avaliação do estado trófico de um sistema estuarino tropical a partir do índice trófico TRIX. 2016. Dissertação de Mestrado.

BOLLMANN, H.A. & EDWIGES, T. 2008 Avaliação da Qualidade das Águas do Rio Belém, Curitiba-PR, com o Emprego de Indicadores Quantitativos e Perceptivos. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 13, n. 4, p. 443-452.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução 357**. Brasília, 2005. 23 p. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 29 maio 2011.

BORGES, Ricarda Sobral. **CARACTERIZAÇÃO LIMNOLÓGICA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE-CE E DO ESTUÁRIO DO RIO PARNAÍBA-PI, BRASIL**. 2017. 80 f. TCC (Graduação) - Curso de Oceanografia, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

BUERGE-WEIRICH, D., HARI, R., XUE, H., BEHRA, P., SIGG, L., 2002. Adsorption of Cu, Cd and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. Environ. Sci. Technol. 36, 328–336.

CELINO, J. J.; OLIVEIRA, O. M. C; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S. & GARCIA, K. S. Assessment of contamination by trace metais and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. Revista Brasileira de Geociências. Vol. 38(4). p753-760. 2008.

CAROLIN, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. J. Environ. Chem. Eng. 5, 2782e2799.

CARROLL, S., O'DAY, P.A., ESSER, B., RANDALL, S., 2002. Speciation and fate of trace metals in estuarine sediments under reduced and oxidised conditions, Seaplane Lagoon, Alameda Naval Air Station (USA). Geochem. Trans., 3(10):81-101.

CARVALHO, V. C. DE; RIZZO, H. G. A zona costeira brasileira: subsídios para uma avaliação ambiental. Brasília: MMA, v. 211, 1994.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DOS VALES DO SÃO FRANCISCO E DO PARNAÍBA - CODEVASF. 2006. Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP : relatório final : Plano de Ações Estratégicas da Bacia do Parnaíba / Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba – CODEVASF. – Brasília, DF : TDA Desenho & Arte Ltda., 2006.130p. : il. – (Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP ; v. 14)

DE PAULA FILHO, FRANCISCO JOSÉ. Avaliação integrada da bacia de drenagem do rio parnaíba através de fatores de emissão de cargas de nitrogênio e fósforo e indices de qualidade de águas. 193 f. Tese (doutorado) - Curso de Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

DE SOUZA MACHADO, A.A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016. Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better under-standing of toxicity. Sci. Total Environ. 541, 268e281.

DIAS, FRANCISCO JOSÉ DA SILVA. **Hidrodinâmica das Descargas Fluviais para o Estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. 2007. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Marinhas Tropicais, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DONG, A., ZHAI, S., ZABEL, M., YU, Z., ZHANG, H., LIU, F., 2012. Heavy metals in Changjiang estuarine and offshore sediments: responding to human activities. Acta Oceano. Sin. 31, 88–101. DOI: 10.1007/s13131-012-0195-y

DUAN, L.Q., Song, J.M., Yuan, H.M., et al., 2014. Distribution, chemical speciation and source of trace elements in surface sediments of the Changjiang Estuary. En- viron. Earth Sci. 72 (8), 3193e3204.

ELLIOTT, Michael; MCLUSKY, Donald S. **The need for definitions in understanding** estuaries. Estuarine, CoastalandShelf Science, v. 55, n. 6, p. 815-827, 2002. ESTEVES, F. de A. **Fundamentos da Limnologia**. Editora Interciência/FINEP - 20 ed. Rio de Janeiro: 602 p. 1998.

ESCHRIQUE, S. A; MARINS, R. V.; MOREIRA, M. O. P.; ALMEIDA, M. D. **Hidrogeoquímica do Fósforo no Estuário do Jaguaribe (CE),** In: Braga, E.S. (org.). Oceanografía e Mudanças Globais, Universidade de São Paulo. São Paulo, p.629- 647. 2008.

FERNANDES, S. (2011). A Study of the net flux of nitrates from three estuaries of the eThekwini Municipality of Durban, KwaZulu-Natal. Unpublished Masters Thesis, School of Environmental Science, University of KwaZulu-Natal-Westville Campus.

FONSECA., Louize Viveiro da **Capacidade de Retenção de Fósforo e Material Particulado em Suspensão por Manguezal de Área Impactada por Efluentes da Carcinicultura.** 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Marinhas Tropicais, Labomar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMANN, B.; MAYNARD, V. **Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis**. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

FUNCEME. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos**. Site: www.funceme.br/DEPAM/index.htm Acessado em Fevereiro de 2021. 2008.

GOLDER ASSOCIATES. Estudo de Impacto Ambiental (EIA) da Dragagem de Manutenção do Píer IV do Terminal Portuário Ponta da Madeira (TPPM): Análise Integrada. (Relatório Técnico). RT-002_129-528-2008_00-B. Julho de 2013. 490p.

INSTITUTO CHICO MENDES DE BIODIVERSIDADE. Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba. 2019. Disponível em http://www.icmbio.gov.br/portal/visitacao1/unidades-abertas-avisitacao/9411-area-de- protecao-ambiental-delta-do-parnaiba

IRA-ADELINE Simionov, Dragos Sebastian Cristea, Stefan-Mihai Petrea, Alina Mogodan, Mircea Nicoara, Gabriel Plavan, Emanuel Stefan Baltag, Roxana Jijie, Stefan-Adrian Strungaru,**Preliminary investigation of lower Danube pollution caused by potentially toxic metals**.Chemosphere,Volume 264, Part 1,2021,128496,ISSN 0045 6535,https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128496.

JIANBO LIAO, XUAN RU, BINBIN XIE, WANHUI ZHANG, HAIZHEN WU, CHAOFEI WU, CHAOHAI WEI. **Multi-phase distribution and comprehensive ecological risk assessment of heavy metal pollutants in a river affected by acid mine drainage**, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 141, 2017, Pages 75-84, ISSN 0147-6513, https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.009.

JIAWEI Gu, Alaa Salem, Zhongyuan Chen. Lagoons of the Nile delta, Egypt, heavy metal sink: With a special reference to the Yangtze estuary of China. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Volume 117, 2013, Pages 282-292, ISSN 0272-7714, https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.06.012.

KALNEJAIS, L.H., MARTIN, W.R., BOTHNER, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. Mar. Chem. 121, 224–235.

K.L. Priya, P. Jegathambal & E.J. James (2014). **Trace metal distribution in a shallow** estuary, Toxicological & Environmental Chemistry, 96:4, 579-593, DOI: 10.1080/02772248.2014.976222 DOI http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.976222

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. 2002. **River Damimng and Changes in Mangrove Distribution**. Isme/glomis. Eletronic journal. (2)1. 1-4. (http://www.glomis.com/ej/pdf/ej03/pdf).

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; VAISMAM, A. G.; MAIA, S. R. R.; AGUIAR, J. E.; DIAS, F. J. S. 2005. **Contaminação por Metais Pesados nas Bacias Inferiores dos Rios Curimataú e Açu (RN) e Rio Jaguaribe (CE)**. Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal do Brasil (ISME/BR); Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR/UFC); Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC). Fortaleza, 63p.

Lacerda, D. L.; Solomons, W.; Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb, Springer- Verlag: Berlim, 1998.

LEONARD, Lynn A.; LUTHER, Mark E. Flow hydrodynamics in tidal marsh canopies. Limnology and oceanography, v. 40, n. 8, p. 1474-1484, 1995.

LEE, S.V., CUNDY, A.B., 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. Estuarine and Coastal Shelf Science, 53:619-636.

LIMA, Hugo Pereira. **Circulação Hidrodinâmica no Complexo Estuarino de São Marcos** (**MA – Brasil**). 2019. 95 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019

Lu, X.Q., Zhang, Y., Liu, H., Xing, M., Shao, X., Zhao, F., Li, X., Liu, Q., Yu, D., Yuan, X., Yuan, M., 2014. Influence of early diagenesis on the vertical distribution of metal forms in sediments of Bohai Bay, China. Mar. Pollut. Bull. 88, 155–161.

MAKEDONSKI, L., PEYCHEVA, K., & STANCHEVA, M. (2017). Determination of Heavy Metals in Selected Black Sea Fish Species. Food Control, 72, 313-318. Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.024

MANUAL PARA FORMAÇÃO E CAPACITAÇÃO DE GRUPOS COMUNITÁRIOS EM METODOLOGIAS PARTICIPATIVAS DE MONITORAMENTO DE QUALIDADE DA ÁGUA – módulo III: **avaliação físico-química** / organizadores, Carlos Eduardo Siste, Enio Giuliano Girão, Bryan L. Duncan; tradução Ivan Vieira. - Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2011. 48p.: il., ISSN 2179-8184; 135). SISTE, C. E.; GIRÃO, E. G.; DUNCAN, B. L.; Manual para formação e capacitação de grupos comunitários em metodologias participativas de monitoramento de qualidade da água – módulo III: avaliação físico-química. Embrapa Agroindústria Tropical, - Fortaleza 2011. 48p, ISSN 2179-8184; 135).

MARINS, R. V.; DIAS, F. J. S. Alterações na hidrogeoquímica do estuário do Rio Jaguaribe (CE): descarga ou retenção de materiais. Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém-PA. 480-482 p. 2003.

MARINS, R. F.; DIAS, F. J. S. **Avaliação das influências do amostrador sobre a determinação de metais no TSS**. XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Anais Atibaia, Sociedade Brasileira de Geoquímica, CD-ROM, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA (2005). Secretaria de Políticas Públicas para o Desenvolvimento Sustentável. Projeto-Piloto Zoneamento Ecológico-Econômico do Baixo Rio Parnaíba – 1a Aproximação.Brasília: 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE/MMA (2006). Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba / Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. – Brasília: MMA, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE/MMA (2008). Macrodiagnóstico da Zona Costeira do Brasil. Brasília-DF. 225 p. 2008.

MIRANDA, L. B. DE; CASTRO, B. M. DE; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia** física de estuários. EDUSP ed. São Paulo: [s.n.].

MOLISANI, MAURICIO MUSSI; ESTEVES, FRANSCISCO DE ASSIS. Emissões Naurais e Antrópicas de Nitrogênio, Fósforo e Metais para a Bacia do Rio Macaé (Macaé, RJ, Brasil) sob Influência das Atividades de Exploração de Petroleo e Gás na Bacia de Campos. Química nova, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p.1-7,. 2013.

Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F. et al. Estimation of heavy metal loads from the Tiber River to the Tyrrhenian Sea and assessment of environmental quality. Environ Sci Pollut Res 23, 23694–23713 (2016). https://doi.org/10.1007/s11356-016-7557-5

MORAES, A.J. Manual para Avaliação da Qualidade da Água-1 RIMA. 45p.2001.

NEWMAN, M.C. & UNGER, M.A. Fundamentals of Ecotoxicology. Lewis Publishers, 2 ed. 458 p., New York, 2003.

Nguyen Thanh-Nho, Emilie Strady, Tran–Thi Nhu-Trang, Frank David, Cyril Marchand, **Trace metals partitioning between particulate and dissolved phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam).** Chemosphere,Volume 196,2018,Pages 311-322,ISSN 0045-6535,https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.189.

OLIVEIRA, Eder Silva de. Associação de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de vila do conde, barcarena-pará: concentração, composição e riscos

associados ao ecossistema aquático. 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ecologia Aquática, Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais, Universidade Federal Rural da Amazônia- Ufra, Belém, 2012.

ODUM, E. P. Ecologia. Editora Guanabara Koogan. 434p. 1988.

OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; SILVA, C. A. R. Factors affecting the hydrochemistry of a Mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. Estuar Coast Shelf Sci, v.31, p.639-650, 1990.

OWENS PN, WALLING DE, CARTON J, MEHARG AA, WRIGHT J, LEEKS GJL (2001) Alterações a Jusante no Transporte e Armazenamento de Contaminantes Associados a Sedimentos (P, Cr e PCBs) em Bacias Agrícolas e Industrializadas. Sci Total Environ 266: 177–186

PAERL H. (2005). Avaliando e gerenciando eutróficos enriquecidos com nutrientes cação em águas estuarinas e costeiras: efeitos interativos das perturbações humanas e climáticas. Ecol Eng 26: 40-54

PEREIRA, Renato Crespo; SOARES-GOMES, Abílio. **Biologia Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda. 2009. 632p.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Ed.) Heavy Metals: Problems and Solutions. Berlin: Springer, 1995. 18: 301-321.

SALOMONS, W & FÒRSTNER, U. **Trace metal analysis on polluted sediments**. Part II: Evaluation of environmental impact.Environmental Technology Letters 1: p506- 517. 1980.

SANTOS, D.V.D. Uso de Técnicas Espectroscópicas para Caracterização Geoquímica de Sedimentos do Delta do Rio Parnaíba. 2018. 40 F. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Cariri., Juazeiro do Norte, 2018.

SANTOS, Thays Thayanne Luz. **Distribuição e partição geoquímica de metais em sedimentos de estuários de macromaré, Maranhão, Brasil**. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Oceanografria, Departamento de Oceanografia e Limnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

SCHARLER, U. M.; BAIRD, D. 2000. The effects of a single freshwater release into the **Kromme Estuary.** General description of the study area and physico-chemical responses. Water, S. A. Vol. 26 No 3.

SERGEY M. Abramov, Julian Tejada, Lars Grimm, Franziska Schädler, Aleksandr Bulaev, Elizabeth J. Tomaszewski, James M. Byrne, Daniel Straub, Harald Thorwarth, Ricardo Amils, Sara Kleindienst, Andreas Kappler. **Role of biogenic Fe(III) minerals as a sink and carrier of heavy metals in the Rio Tinto, Spain**, Science of The Total Environment, Volume 718,2020,137294,ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137294.

SOUZA, W. F. L.; KNOPPERS, B.; BALZER, W.; LEIPE, T. Geoquímica e fluxos de

nutrientes, Ferro e Manganês para a costa leste do Brasil. Geoch Bras. n. 17. v.2. p 130-144. 2003

STRICKLAND, J. D.; PARSONS, T. R. A practical handbook of seawater Analysis. Otawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 1972. n. 167. 310p.

SWANEY, DP, GIORDANI, G. (Eds.), 2011. Proceedings of the LOICZ Workshop on Biogeochemical Budget Methodology and Applications, Providence RI, 9 de novembro - 10, 2007. LOICZ Reports and Studies no. 37. GKSS Research Centre, Geesthacht.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. DE. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do sistema Cananéia-Iguape, SP. Revista Brasileira de Oceanografia, v. 46, n. 1, p. 69–83, 1998

WEN, Yubo; YANG, Zhongfang; XIA, Xueqi. **Dissolved and particulate zinc and nickel in the Yangtze River (China): distribution, sources and fluxes**. Applied Geochemistry, [S.L.], v. 31, p. 199-208, abr. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.004.

WINTER, P.E.D. and BAIRD, D. (1991). The exchange of phosphate between the Swartkops estuary and Algoa Bay. South African Journal of Science, 87, 192-197.

YABE, M. J. S., OLIVEIRA, E. (1998). Heavy metals in fresh waters for evaluation of hydrographic basins. Química Nova, 21(5), 551-556.