



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR - LABOMAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA

WESLEANDRO DOS SANTOS VASCONCELOS

**DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS TRAÇOS E NUTRIENTES EM
PERFIS SEDIMENTARES DO DELTA DO RIO PARNAÍBA – PI**

FORTALEZA

2022

WESLEANDRO DOS SANTOS VASCONCELOS

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS TRAÇOS E NUTRIENTES EM
PERFIS SEDIMENTARES DO DELTA DO RIO PARNAÍBA – PI

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof^a. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientadora: MSC Thays Thayanne Luz Santos.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V451d Vasconcelos, Wesleandro dos Santos.
DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS TRAÇOS E NUTRIENTES EM PERFIS
SEDIMENTARES DO ESTUÁRIO DO RIO PARNAÍBA – PI / Wesleandro dos Santos
Vasconcelos. – 2022.
55 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto
de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientação: Profa. Ma. Thays Thyanne Luz Santos.

1. Delta. 2. Nordeste Equatorial. 3. Testemunhos. 4. Correlação Geoquímica. I. Título.

CDD 551.46

WESLEANDRO DOS SANTOS VASCONCELOS

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS TRAÇOS E NUTRIENTES EM
PERFIS SEDIMENTARES DO DELTA DO RIO PARNAÍBA – PI

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: 11/03/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Rozane Valente Marins (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Isabelle Bezelga Caracas, MSC
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À CNPq e Funcap, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A Prof^a. Dra. Rozane Valente Marins, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Francisco José de Paula Filho e Isabelle Bezelga Caracas pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

À minha co-orientadora Thays Thayanne Luz Santos, pela dedicação, atenção e tempo empenhados.

À toda equipe do Laboratório de Biogeoquímica Costeira, que sempre me incentivou, e se mostrou disposta, servindo de exemplo para minha carreira profissional e pessoal.

Aos colegas de Laboratório, Mariany, Raisia, Victor, César, Igor, Rute, Roanna, Mariana e Letícia, pela ajuda ao desenvolvimento do meu trabalho.

Aos meus amigos de turma, Aldeni, Beatriz, Lais, Lucia, Marina, Mariana, Rebeca e Jade, por sempre me apoiarem nas minhas indecisões e decisões e compartilharem essa luta diária da graduação.

À minha família, por me incentivar a estudar e a correr atrás dos meus objetivos e ensinamentos, especialmente minha mãe Adriana, meu pai Wellington, meus avós maternos Manoel e Socorro, meus avós paternos Jorge e Maria, minhas irmãs Wesleana e Wiliana, ao meu tio Lucas e as minhas tias Neide e Josinha.

RESUMO

Os estuários são ambientes caracterizados por serem regiões de trocas de materiais continentais e marinhos apresentando uma importância relevante para o transporte desses materiais e de importância ecológica, pois muitas espécies se reproduzem, protegem, e se alimentam nesse ecossistema. São regiões importantes para o estabelecimento e desenvolvimento de populações humanas e de todas as infraestruturas associadas e, estão sujeitos aos impactos, gerados pelo uso e ocupação por centros urbanos, plantações agrícolas e tanques de aquacultura. Com isso, ocorre um aumento de descargas de poluentes para a região de origem antrópica, entre eles os metais-traços que podem também estar presentes no ambiente estuarino naturalmente. Os metais traços ao entrar no ambiente aquático sofrem partição entre a água e o material particulado, podendo ser precipitados nos sedimentos de fundo. A deposição em sedimentos ocorre através de interações que incluem processos de adsorção, complexação, precipitação e assimilação biológica. O presente trabalho teve o objetivo de determinar as concentrações de metais traços (cromo, Cr; cobre, Cu; níquel, Ni; zinco, Zn e ferro, Fe) e identificar correlações geoquímicas que determinem a variabilidade das deposições sedimentares e o Fator de enriquecimento de metais em perfis sedimentares em diferentes regiões do Delta do Rio Parnaíba-DRP. Esse estudo apresenta resultados referentes a 3 testemunhos sedimentares (P1, P2, P3), coletados com tubos de PVC de 6 cm de diâmetro. A altura dos perfis foram de 45cm e seccionados de 3 em 3 cm, durante o seccionamento foi introduzido tubos inox de 2 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro em cada divisão para a determinação da DE. Os sedimentos foram secos em estufa a 60°C e desagregados com o auxílio do almofariz e pistilo para a posterior análise elementar. A densidade variou de 0,61 a 0,85 g.cm⁻³. Os teores de MO variaram de 9,05-27,98 %. A recuperação analítica foi de 87,81%, 76,30%, 96,62%, 73,56%, 86,48%, respectivamente para Cu, Cr, Ni, Zn e Fe. Os teores dos metais variaram de 7,08-28,08 mg.kg⁻¹ para Cu, 18,14-70,74 mg.kg⁻¹ para Cr, 5,68-28,70 mg.kg⁻¹ para Ni, 22,29-93,66 mg.kg⁻¹ para Zn e 1,51-5,90% para Ferro. Os teores de COT variaram de 2,18-6,97 %. Os teores de NT variaram de 81,5-1608 µg.g⁻¹. A razão C/N variou de 4,35-151. A correlação geoquímica no perfil 1 e 3 ocorreu com a COT e Fe e no perfil 2 não foi

significativa com esses carreadores, sendo provável que esse perfil seja dominado pela correlação com outro carreador geoquímico. Tendo em vista, um ambiente de pouca influência antrópica os valores encontrados aproximam-se de um rio tropical ainda pouco impactado. Os resultados mostraram que a matéria orgânica tem predominantemente origem em materiais detríticos do manguezal e o fator de enriquecimento de metais-traço classificou o ambiente como ambiente sem enriquecimento a enriquecimento menor. Esses dados são importantes para caracterizar o delta do rio Parnaíba em seu estado inicial de influência antrópica, podendo dar suporte para a formulação de bases de dados do monitoramento ambiental da região.

Palavras-chave: Delta; Nordeste Equatorial; Testemunhos; Correlação Geoquímica.

ABSTRACT

Estuaries are environments characterized by being regions of exchange of continental and marine materials presenting a relevant importance for the transport of these materials and an ecological importance, because many species reproduce, protect, and feed in this ecosystem. They are important regions for the establishment and development of human populations and all the associated infrastructure, and are subject to the impacts generated by the use and occupation by urban centers, agricultural plantations, and aquaculture tanks. As a result, there is an increase in pollutant discharges to the region of anthropic origin, including trace metals, which may also be naturally present in the estuarine environment. When the trace metals enter the aquatic environment they are partitioned between the water and the particulate material, and may be precipitated in the bottom sediments. Deposition in sediments occurs through interactions that include adsorption, complexation, precipitation, and biological assimilation processes. The present work aimed to determine the concentrations of trace metals (chromium, Cr; copper, Cu; nickel, Ni; zinc, Zn and iron, Fe) and to identify geochemical correlations that determine the variability of the sedimentary depositions and the metal enrichment factor in sedimentary profiles in different regions of the Parnaíba River Delta. This study presents results from 3 sedimentary samples (P1, P2, P3), collected with 6 cm diameter PVC tubes. The height of the profiles was 45cm and they were sectioned every 3 cm. During the sectioning, stainless steel tubes of 2 cm in length and 1 cm in diameter were introduced in each division for the determination of the DE. The sediments were dried in an oven at 60°C and disaggregated using mortar and pestle for subsequent elemental analysis. The density ranged from 0.61 to 0.85 g.cm⁻³. The MO contents ranged from 9.05-27.98 %. The analytical recovery was 87.81%, 76.30%, 96.62%, 73.56%, 86.48%, respectively for Cu, Cr, Ni, Zn and Fe. The contents of metals ranged from 7.08-28.08 mg.kg⁻¹ for Cu, 18.14-70.74 mg.kg⁻¹ for Cr, 5.68-28.70 mg.kg⁻¹ for Ni, 22.29-93.66 mg.kg⁻¹ for Zn and 1.51-5.90% for Iron. TOC contents ranged from 2.18-6.97 %. The NT contents ranged from 81.5-1608 µg.g⁻¹. The C/N ratio ranged from 4.35-151. The geochemical correlation in profile 1 and 3 occurred with TOC and Fe and in profile 2 was not significant with these carriers, and it is likely that this profile is dominated by correlation with another geochemical carrier. Considering that this is an environment of little anthropic influence, the values found are close to those of a tropical river with little impact. The results showed that the organic matter predominantly originates from detrital mangrove materials and the trace metals enrichment factor classified the environment as an environment without enrichment to lower enrichment. These data are important to characterize the Parnaíba River delta in its initial state of anthropic influence, and can support databases of environmental regional monitoring.

Keywords: Delta; Northeast Equatorial; Core; Geochemical Correlation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Área de estudo com pontos coletados	19
Figura 2 - Ecossistemas presentes no Delta do Parnaíba (Pi).....	21
Figura 3- Coleta e abertura dos testemunhos sedimentares	22
Figura 4 - Preparação dos tubos inox para a determinação da densidade	24
Figura 5 – Calcinação das amostras para a determinação da matéria orgânica	25
Figura 6 – Análise para determinação dos metais-traço	26

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Distribuição vertical da densidade nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)	33
Gráfico 2- Distribuição vertical de matéria orgânica nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)	34
Gráfico 3 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 1 do Delta do Parnaíba	36
Gráfico 4 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 2 do Delta do Parnaíba	38
Gráfico 5 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 2 do Delta do Parnaíba	40
Gráfico 6 - Distribuição vertical de carbono orgânico total nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi).....	43
Gráfico 7 - Distribuição vertical de nitrogênio total nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)	45
Gráfico 8 - Distribuição vertical da razão C/N nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Clima Regional da Bacia do Parnaíba (PLANAP - CODEVASF / OEA 2005)	20
Tabela 2- Concentrações de metais-traços em sedimentos do Delta do Rio Parnaíba.....	22
Tabela 3 - Concentração de MO em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes (* Baía de São Marcos, ** Estuário do Rio Anil)	35
Tabela 4 - Recuperação dos teores de metais em material certificado (NIST 1646 ^a) pelo método de digestão parcial e limite de detecção do método para 5 metais. (**O Fe apresenta resultado em %)	35
Tabela 5 - Concentração de metais traços (mg.kg ⁻¹) em sedimentos do Delta do rio Parnaíba. (Fe (%)).....	41
Tabela 6 - Valores médios do Fator de Enriquecimento (FE) para o Delta do Parnaíba.....	42
Tabela 7 - Concentração de COT (%) em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes.....	44
Tabela 8 - Concentração de NT em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes	45
Tabela 9 - Teores da razão C/N em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes	47
Tabela 10 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 1. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg ⁻¹ e DE em g.cm ⁻³).....	47
Tabela 11 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 2. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg ⁻¹ e DE em g.cm ⁻³).....	48
Tabela 12 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 3. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, MO, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg ⁻¹ e DE em g.cm ⁻³).....	48

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	18
	2.1 Objetivo Geral.....	18
	2.2 Objetivos Específicos.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
	3.1 Área de Estudo	19
	3.2 Coleta e Abertura dos Testemunhos	22
	3.3 Determinação das Densidades dos Testemunhos	23
	3.4 Determinação da Matéria Orgânica	24
	3.5 Determinação dos Metais-Traços	25
	3.6 Determinação do Fator de Enriquecimento	27
	3.7 Determinação do Carbono Orgânico Total.....	28
	3.8 Determinação do Nitrogênio Total.....	29
	3.9 Determinação dos Carreadores Geoquímicos pelo Coeficiente de Correlação de Pearson	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
	4.1 Variação da Densidade.....	32
	4.2 Concentração e Distribuição da Matéria Orgânica	33
	4.3 Exatidão das Metodologias Analíticas.....	35
	4.4 Teores dos Metais nos Perfis Sedimentares.....	35
	4.5 Fator de Enriquecimento.....	41
	4.6 Concentração de Carbono Orgânico Total.....	42
	4.7 Concentração de Nitrogênio Total.....	44
	4.8 Razão C/N	45
	4.9 Correlação Geoquímica	47
5	Conclusão.....	49

1 INTRODUÇÃO

Os estuários são ambientes caracterizados por serem regiões de trocas de materiais continentais e marinhos apresentando uma importância relevante para o transporte desses materiais, visto que é uma espécie de peneira ambiental, selecionando o que entra e sai do ambiente continental para o marinho, pois o material em suspensão é predominantemente retido no sedimento, atuando como barreira geoquímica para elementos e substâncias químicas (Savoye et al., 2012). Os ambientes estuarinos apresentam uma importância ecológica, pois muitas espécies se reproduzem, protegem, e se alimentam nesse ecossistema.

Segundo Cameron e Pritchard (1963), o estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado, com ligação livre com o oceano aberto, no interior do qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental.

Dessa maneira, por ser uma definição que não poderia ser aplicada em todos os ambientes estuarinos Day (1980) classificou como:

“Um estuário é um corpo de água parcialmente fechado no qual é também permanentemente ou periodicamente aberto para o mar e dentro do qual existe até certo ponto uma variação de salinidade devido à mistura de água do mar com água doce derivada da drenagem terrestre”.

Portando, com o objetivo de a definição poder atuar em diferentes estuários que apresentam diferentes influência climática e ambiental, Potter et al. (2010) elaborou uma definição generalista:

“Estuário é um corpo costeiro parcialmente fechado e conectado ao mar permanentemente ou periodicamente que recebe um mínimo de descarga fluvial, e assim, sua salinidade é tipicamente menor que a salinidade natural do mar e varia temporalmente e ao longo de seu comprimento, mas que pode tornar-se hipersalino em regiões onde a perda de água por evaporação é elevada e a entrada de água doce e penetração da maré são desprezíveis”.

Os estuários por serem dinâmicos e apresentarem forçantes marinhas, fluviais e pluviais podem ser classificados de acordo com a morfologia, a salinidade, e a circulação. A classificação do estuário quanto sua morfologia, de acordo com Fairbridge (1980), pode ser de fiordes, de rias, de planície costeira, de restingas, de delta e de origem tectônica.

Quanto a classificação do estuário pela salinidade pode ser classificada, segundo Pritchard (1967), em estuários positivos, inversos e neutros. Já classificação quanto à circulação de acordo com Hansen & Rattray (1966) pode ser subdividida em estratificado com cunha salina, parcialmente estratificado e bem misturado.

A dinâmica do estuário apresenta uma influência muito grande para região, pois esse ambiente apresenta uma baixa energia e com isso possibilita a deposição de sedimentos finos, na fixação de manguezais e influência nos ciclos biogeoquímicos de vários elementos químicos. De acordo com, Leonard e Luther (1995), as dinâmicas dos estuários incluem a circulação estuarina, as descargas de rios e de águas subterrâneas, os ciclos de marés e eventos de ressuspensão.

As regiões estuarinas desempenham um importante papel ecossistêmico, visto que nessas regiões ocorrem interações ecológicas que influenciam para o desenvolvimento da vida. Por apresentar produtividade primária alta e o acesso facilitado à água é uma região que apresenta um crescimento demográfico bastante significativo. Dessa forma os estuários são regiões importantes para o estabelecimento e desenvolvimento de populações humanas e de todas as infraestruturas associadas, devido à localização costeira privilegiada (CARDOSO et al., 2008).

Portanto, essas regiões estão sujeitas aos impactos, gerados pelo uso e ocupação do solo, visto que apresentam um histórico de desenvolvimento de centro urbanos, de plantações agrícolas e de tanques de aquacultura e, com isso, ocorre um aumento de descargas de poluentes para a região.

Os teores de metais-traços nos sedimentos podem ser utilizados como indicadores ambientais, visto que apresentam um tempo de residência maior do que o da água e acumulam elementos em sua matriz mineralógica e orgânica.

Em ambientes estuarinos os sedimentos são controlados pela energia de transporte do meio e por apresentarem uma baixa energia, predomina a ocorrência de sedimentos finos menores que 2 mm. As cinco subclasses mais amplamente observadas em sedimentos estuarinos são areia grossa (0,5-2 mm),

areia fina (0,062-0,5 mm), silte grosso (0,032- 0,062 mm), silte fino (0,08- 0,032 mm), argila + silte muito fino (< 0,08 mm) (RIJN, 2007, apud SANTOS, 2018, p.22).

Em alguns estuários a granulometria argila e silte podem ser encontrados no ambiente de mistura, enquanto a montante do estuário é encontrado sedimentos compostos por areia, cascalho e pedregulhos e a jusante do estuário é composto por bancos de areias de origem marinhas e transportada das pela maré (SANTOS,2018).

Sedimentos finos em suspensão podem flocular, através de processos físicos, químicos e biológicos, e a deposição desse material pode carrear para os sedimentos elementos e substâncias químicas de concentração traço que estejam adsorvidas neste material. Os sedimentos finos apresentam uma área de superfície maior do que os sedimentos grossos, possibilitando uma maior retenção de elementos na superfície por forças eletrostáticas.

A matéria orgânica em sedimentos estuarinos é composta por carbono e nutrientes que são derivados de detritos vegetais e animais, bactérias ou plâncton formados in situ, ou derivados de fontes naturais e/ou antropogênicas da bacia de drenagem (Santos,2018). Os manguezais são as principais fontes de matéria orgânica para o ambiente nos trópicos, o que facilita a deposição mentais-traços por mais tempo no meio sedimentar.

Esse processo é controlado principalmente pela entrada de oxigênio no ambiente pela variação da maré, Costa et al (2015) determina que o sulfeto de metal pode se dissolver e liberar o metal na água intersticial, à medida que a maré contendo água oxigenada entra, ele promove a oxidação do sulfeto a sulfato, e o valor do pH cai drasticamente.

Os metais-traços estão presentes no ambiente naturalmente e de origem antrópica. Na sua forma natural eles estão relacionados ao intemperismo do material crustal que os libera em forma dissolvida e/ou particulada, ou através da exposição do magma, além da queima natural de florestas e atividade biogênica. (SOUZA et al., 2015). A atividade antrópica contribui de forma

significativa no aumento das concentrações no ambiente, sendo os principais contribuintes a indústria e a mineração.

Os metais-traços ao entrar no ambiente aquático sofrem partição entre a água e o material particulado, podendo ser precipitados nos sedimentos de fundo. Os sedimentos agem como, carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais não são permanentemente fixados por eles e podem ser remobilizados para a água por mudanças nas condições ambientais (BEVILACQUA, 1996).

A deposição dos metais-traços em sedimentos ocorre através de interações que incluem a adsorção, complexação, precipitação e assimilação biológica. Entre esses processos a adsorção é o processo predominante, seja com hidróxidos de Fe e Mn, com a matéria orgânica, ou com os argilominerais (SOUZA et al., 2015). A matéria orgânica é composta por substâncias húmicas e fúlvicas, que ao passarem pelo processo de degradação produzem ácidos húmicos, fúlvicos e humina que através da característica ácida adsorvem, complexam e quelam os metais.

Portanto, essas características de armazenamento dos elementos nos sedimentos estuarinos apresentam uma importante função desse ambiente, visto que eles podem controlar a entrada desse material no sistema oceânico. Entretanto, com os avanços das cidades e empreendimentos e os efeitos crescentes das mudanças climáticas sobre esse ambiente o material armazenado pode ser liberado para o meio alterando os ciclos biogeoquímicos dos elementos.

Ambientes estuarinos deltaicos, como do Delta do rio Parnaíba (AQUINO DA SILVA et al., 2019; SMITH et al., 2021), podem apresentar uma grande variabilidade na sedimentação de materiais. Assim, é esperada uma variação significativa nos teores de metais em sedimentos do Delta, bem como influência antrópica nas deposições desses materiais mais recentemente devido a ocupação da área por populações com crescimento econômico (IBGE, 2022).

Assim sendo, o estudo da composição dos sedimentos estuarinos é bastante necessário, visto que eles apresentam um maior tempo de residência e absorvem elementos e substâncias químicas presentes na coluna d'água ao longo do desenvolvimento do uso das bacias de drenagem adjacentes, tornando a avaliação da distribuição de materiais em perfis de testemunhos sedimentares importante para apontar a variabilidade histórica das deposições sedimentares.

A hipótese do presente trabalho propõe-se que é possível avaliar preliminarmente o comportamento de sedimentação de metais e nutrientes em perfis de testemunhos sedimentares, visto que o sedimento é um grande reservatório de materiais. Assim, monitorar e avaliar a evolução dos níveis de metais-traço no ambiente do delta do Parnaíba, incrementando outras avaliações na região, potencialmente amplia o conhecimento geoquímico sobre a capacidade de retenção de metais nos sedimentos do Delta, considerando o potencial impacto do aumento da urbanização e efeitos das mudanças climáticas na região.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve o objetivo de determinar as concentrações de metais traços (Cr; Cu; Ni e Zn) e o Fe, e identificar suas correlações geoquímicas e determinar a variabilidade das deposições sedimentares através do Fator de enriquecimento de metais nestes perfis sedimentares em regiões do Delta do Rio Parnaíba-DRP.

2.2 Objetivos Específicos

- Coletar três testemunhos sedimentares no Delta do rio Parnaíba em diferentes regiões;
- Determinar a densidade dos sedimentos nos três testemunhos sedimentares;
- Determinar a concentração do carbono orgânico total (COT) nos testemunhos sedimentares estuarinos;
- Determinar a concentração de nitrogênio total (NT) nos testemunhos sedimentares estuarinos;

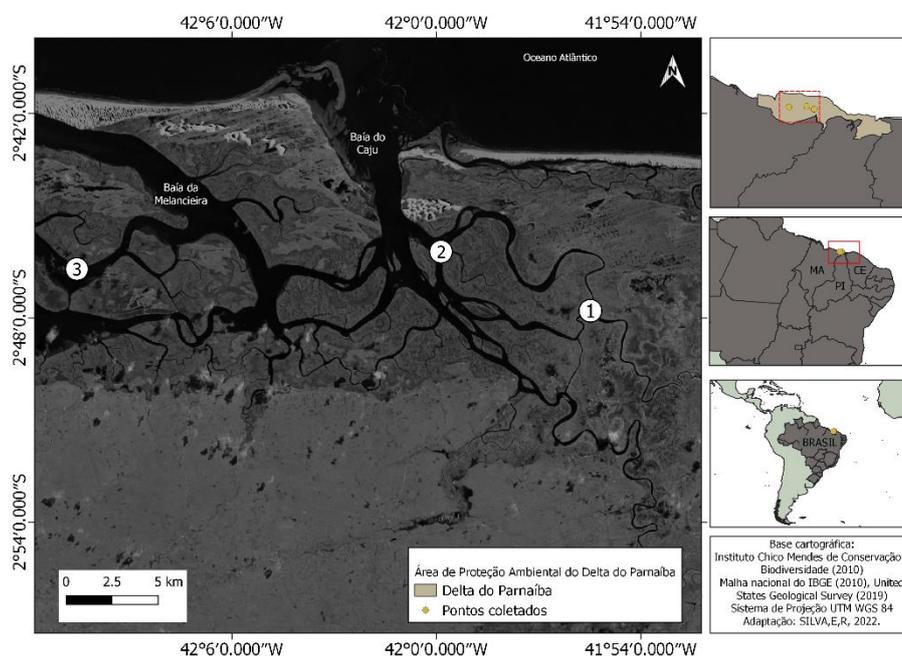
- Determinar as concentrações de cromo (Cr); cobre (Cu); níquel (Ni); zinco, (Zn); e ferro (Fe) nos testemunhos sedimentares estuarinos;
- Determinar o fator de enriquecimento;
- Determinar a matéria orgânica (MO) em três testemunhos sedimentares estuarinos;
- Determinação das correlações geoquímicas atuantes nas deposições sedimentares desses perfis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

O delta do rio Parnaíba está localizado na região nordeste do Brasil, entre os estados do Maranhão-MA, Piauí-PI e Ceará-CE, inserido na APA do Delta do Parnaíba (Figura 1). Segundo CODEVASF (2006), o Delta ocupa uma área de 331.441 km², e com isso é considerado o maior delta de mar aberto da América Latina.

Figura 1 - Área de estudo com pontos coletados



Fonte: Elaborado pelo autor.

O rio Parnaíba chega ao Atlântico através de quatro baías situadas no Maranhão e Piauí (Tutóia, Melancieira, Caju e Canárias)(AQUINO Da SILVA et al., 2019). Devido à sua vasta extensão, o Delta do Rio Parnaíba é caracterizado

por extensas planícies flúvio-marinhas que podem formar manguezais, área que muitas espécies utilizam como habitats de reprodução. Segundo, MOURA-FÉ (2015) o manguezal apresenta condições propícias para alimentação, proteção e reprodução para muitas espécies animais, se constituindo em um criadouro natural e sítio para o abrigo de diversas espécies de peixes, camarões, caranguejos, entre outros.

Segundo Paula Filho(2014) a bacia do rio Parnaíba encontra-se inserida em áreas do Nordeste Setentrional, Nordeste Meridional e do Meio Norte, apresentando um regime pluviométrico heterogêneo com cinco tipos de clima bem definidos atuantes sobre toda a bacia que potencialmente afetam a região do Delta (Tabela 1).

A área possui clima variável que perpassa entre o úmido clima amazônico e o semiárido nordestino, com menores temperaturas em março e abril e chuvas acumuladas de fevereiro a maio (CHIELLE, 2019). Apresenta características climáticas derivadas da massa de ar equatorial do Atlântico Norte, da Zona de Convergência Tropical (ZCIT), linhas de instabilidade, complexos convectivos de meso escala e ventos marítimos e terrestres (Ferreira e Mello, 2005).

De acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger, a região do Delta do Parnaíba é classificada como Aw, uma região tropical subúmida com precipitação média anual superior a 1200 mm, chuvas entre fevereiro e maio e temperaturas mais amenas em março e abril. (PAULA FILHO,2014).

Tabela 1 - Clima Regional da Bacia do Parnaíba (PLANAP - CODEVASF / OEA 2005)

Clima Regional	Precipitação(mm)
Semi-árido	<700
Semi-árido a Sub-úmido	700-1000
Sub-úmido	1000-1300
Sub-úmido a Úmido	1300-1500
Úmido	>1500

Fonte: Elaborado pelo autor.

As particularidades geológicas da região mostram que a região é dominada por duas unidades estruturais, escudo cristalino e bacia sedimentar do Parnaíba, sendo a última a mais abundante. Já a predominância dos solos na região é possível afirmar que:

Os principais tipos de solos predominantes são os Latossolos, Neossolos Quartzarênicos, Neossolos Litólicos, Plintossolos, Argissolos e Aluviões, com ocorrência de Latossolo, Podzólico, Aluviões e Neossolos Litólicos nas porções inferiores do Baixo Parnaíba, enquanto que na parte litorânea há presença de Latossolos Amarelos, Plintossolos, Neossolos Quartzarênicos Marinhos, Solonchak, Planossolos e Dunas.(BORGES, R. S, 2017; PAULA FILHO, 2014; EMBRAPA, 1986; MMA, 2005).

O Delta do Parnaíba é caracterizado por apresentar grandes bancos de areia, devido à baixa energia presente nesse ambiente estuarino; campos de dunas móveis e fixas; e vegetações de Caatinga litorânea, de gramíneas, de convolvuláceas e de manguezais (Figura 2). As florestas de manguezais são as vegetações que predominam no ambiente, atuam com uma função ecossistema muito importante de proteger as margens, fornecer nutrientes para o meio e abrigo para organismos presentes no meio

Figura 2 - Ecossistemas presentes no Delta do Parnaíba (Pi)



Fonte: Elaborado pelo autor.

O delta do Parnaíba é um ambiente que apresenta grande importância para a retenção de metais-traço. Avaliações realizadas por Paula Filho *et al.* (2015 e 2021) mostraram uma grande variabilidade dos teores de metais em sedimentos e perfis sedimentares (Tabela 2), a depender da profundidade da

amostra, local de coleta e época da coleta, tendo em vista que a sazonalidade climática é marcante na região o que implica na alteração do transporte hídrico.

Tabela 2- Concentrações de metais-traços em sedimentos do Delta do Rio Parnaíba.

PAULA FILHO et al.	2015 (Testemunho)	2021 (Superficial)
Cobre	1,5 – 48	1,8 - 47,20
Cromo	1,5 – 38	20,08 – 46,59
Níquel	-----	6,92 – 29,01
Zinco	2,6 – 31	30,58 – 57,60
Ferro**	0,3 – 2,5	1,5 – 5,55

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Coleta e Abertura dos Testemunhos

As coletas dos testemunhos sedimentares foram realizadas em uma campanha do Laboratório de Biogeoquímica Costeira da Universidade Federal do Ceará no Delta do Rio Parnaíba em dezembro de 2019, onde foram coletados três testemunhos sedimentares (Figura 3). Para a coleta foram utilizados tubos de PVC de 5cm de diâmetro e comprimento de 45cm. Os tubos foram armazenados em refrigeração até a chegada ao laboratório.

Figura 3– Coleta e abertura dos testemunhos sedimentares



Fonte: Elaborado pelo autor.

No Laboratório, os tubos foram abertos no sentido horizontal com o auxílio

de uma serra de corte elétrica, dividindo em duas partes e os perfis sedimentares foram seccionados de 3 em 3 cm. Subamostras foram retiradas para a determinação da densidade dos sedimentos e o restante do material foi seco em estufa, a 60 C° para evitar a volatilização de componentes e, posteriormente, desagregados com o auxílio do almofariz e pistilo e armazenados em potes plásticos ao abrigo do calor e umidade, para a posterior análise elementar.

3.3 Determinação das Densidades dos Testemunhos

A análise de densidade é importante, pois identifica a quantidade de água presente na amostra e serve para caracterizar as variações mineralógicas. Portanto a análise foi realizada em tubos inox de 2 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro em intervalos de 3 em 3 cm (Figura 4). Os tubos inox mais os sedimentos úmidos foram pesados em uma balança analítica, antes e após secagem a 60°C, durante 72h.

$$Volume = \pi * r^2 * h$$

$\pi = 3.14159265359$;

r= Raio(Cm);

h= Altura(Cm).

$$Densidade = \frac{m}{v}$$

m= Massa da amostra contida no tubo inox(g);

v= Volume(cm³).

Figura 4 - Preparação dos tubos inox para a determinação da densidade



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Determinação da Matéria Orgânica

A determinação da Matéria orgânica consiste na determinação gravimétrica da perda por ignição desse material, devido a oxidação a CO_2 , até peso (Loring & Rantala, 1992). Inicialmente, foram secos os cadinhos que foram utilizados a uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para eliminar qualquer interferência. Em seguida, ao esfriarem eles foram identificados e pesados em uma balança analítica. Com isso, pesou-se cerca 2g de amostra de sedimento nos cadinhos em balança analítica, em duplicata das amostras, e foi acrescentado 5 ml de HCl 4N, para a eliminação de carbonatos da amostra.

Depois, acrescentou 5 ml de H_2O por 24 horas para lavagem dos sedimentos, e após esse período foi retirado o sobrenadante e os cadinhos contendo as amostras foram secos em estufa à $60\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas. Posteriormente, os cadinhos foram levados à mufla para a calcinação, por 4 horas, a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5). Após o processo de calcinação, os cadinhos são armazenados em um dessecador para resfriamento e pesagem.

Equação:

$$COT(\%) = \frac{Mc}{Ms} * 100$$

Mc= Massa perdida através da calcinação(g)

Ms= Massa inicial do sedimento(g)

O fator de “Van Bemmelen” de 1,724 foi utilizado para a determinação da matéria orgânica, a partir dos teores de COT (EMBRAPA, 1999).

Equação:

$$MO(\%) = (COT * 1,724)$$

Figura 5 – Calcinação das amostras para a determinação da matéria orgânica



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5 Determinação dos Metais-Traços

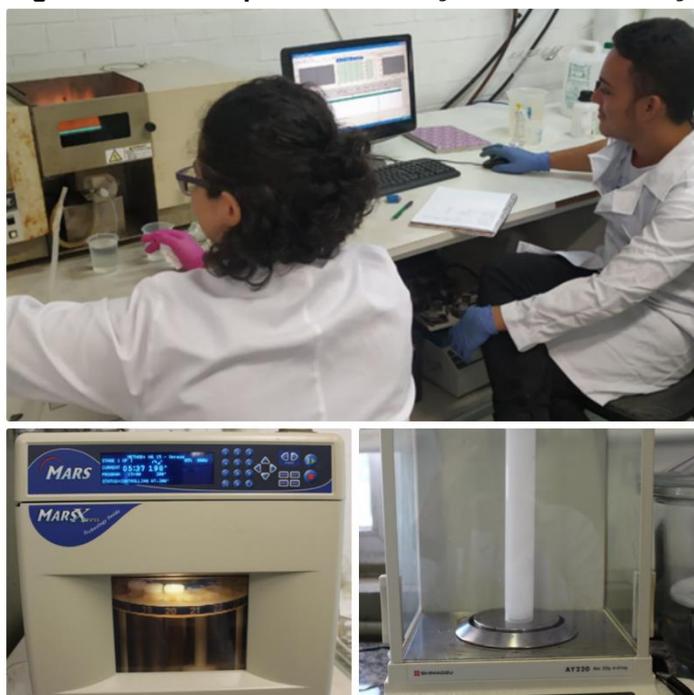
A determinação dos metais nos sedimentos consiste na utilização da digestão pseudo-total retratada por Aguiar; Marins & Almeida (2007), visto que é uma metodologia que apresenta maior sensibilidade analítica para a determinação dos metais nas frações lábeis dos sedimentos de interesse

ambiental. Em uma balança analítica foram pesados cerca de 1,0 g de amostra de sedimento da fração granulométrica total, em duplicata. As amostras foram transferidas para tubos de digestão de teflon e adicionados 20 ml de solução de água-régia a 50% (HCl:HNO₃, 3:1). Os tubos digestores foram fechados e levados ao forno microondas MARS, com temperatura máxima de 175°C, atingida após três etapas: o pré-aquecimento por 10 minutos em uma potência de 1600W, aquecimento por 20 minutos em uma potência de 1600W e o resfriamento por 5 minutos.

Após o processo de digestão, transferiu-se a solução dos tubos de teflon para tubos falcon, previamente identificados e adicionada uma solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,2% para a retirada de todo material aglutinado no fundo dos tubos de teflon e aferição do volume exato do extrato.

As concentrações dos metais analisados foram determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama (equipamento modelo AA6200 – Shimadzu)(Figura 6). A calibração da medida foi realizada com soluções padrões para cada metal analisado. Para a produção das chamas utilizadas, ocorreu a combinação de oxidante/ combustível de ar-acetileno.

Figura 6 – Análise para determinação dos metais-traço



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na determinação da concentração final dos metais analisados utiliza-se a absorvância detectada pelo espectrofotômetro, adotando 20% como a variação aceitável na análise.

$$[Me] = \frac{C * V * F}{m}$$

c= Concentração obtida por meio da curva de calibração;

v= Volume total do extrato;

f= Fator de diluição;

m= Massa da amostra sedimentar;

O limite de detecção do método para os metais foi determinado a partir de sete determinações dos brancos das análises, utilizando a equação $LD=3,14*s$, em que 3,14 corresponde ao valor de t na tabela de STUDENT, para o grau de liberdade 6 e nível de confiança de 99%.

Utilizou o material de referência de sedimento estuarino NIST-1646a e com isso foi possível calcular a recuperação do procedimento de extração dos metais em sedimentos que determina a confiabilidade da análise.

$$Rec(\%) = \left(\frac{c}{x} - \sigma \right) * 100$$

c= Concentração do metal da curva de calibração do NIST-1646a

x= Valor certificado do NIST-1646a

σ = Desvio padrão do valor certificado do NIST-1646a.

3.6 Determinação do Fator de Enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é utilizado para determinar os teores anormais dos metais em sedimentos e indicar os ambientes que sofrem enriquecimento antrópico, utilizando a metodologia aplicada por Williams & Block, (2016). O Ferro foi utilizado como normalizador do ambiente.

O Fator de enriquecimento é calculado utilizando a equação:

$$Fe = \frac{\frac{Metal(x)}{Metal(i)}}{\frac{Metal(ref.x)}{Metal(ref.i)}}$$

Metal(X)= Concentração do metal de interesse no sedimento de estudo;

Metal(i)= Concentração do Fe no sedimento da área de estudo;

Metal(ref.x)= Concentração do metal nos folhelhos médios;

Metal(ref.i)= Concentração do Fe nos folhelhos médios.

3.7 Determinação do Carbono Orgânico Total

Na determinação do carbono orgânico total dos sedimentos utilizou-se a metodologia adaptada de Yeomans e Bremner (1988), na qual o carbono da amostra é extraído com uso de uma solução oxidante de dicromato de potássio, colocada em excesso. No entanto, essa solução não é suficiente para garantir a oxidação total do carbono, fazendo-se necessário a utilização de uma fonte externa de calor, garantido que 100% do carbono seja oxidado. Posteriormente, é feita a determinação colorimétrica do Cr^{6+} remanescente, não utilizado na digestão do carbono. Para essa titulação é utilizada uma solução de ferro reduzido em meio ácido, utilizando-se o indicador ferroína.

Procedimento:

Pesou-se, aproximadamente, 0,5 g de amostra do solo e transferiu-se para tubos de digestão. Posteriormente, adicionou-se 5 ml da solução de $K_2Cr_2O_7$ $0,167 \text{ mol.L}^{-1}$ com o auxílio de uma pipeta volumétrica e em seguida acrescentou-se 7,5 ml de H_2SO_4 concentrado. Após o pré-aquecimento do bloco digestor até uma temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ os tubos de digestão são colocados no bloco e mantidos nessa temperatura por 30 minutos, deixando esfriar por 15 minutos.

Após o resfriamento dos tubos de digestão transferiu-se quantitativamente os conteúdos de cada tubo para erlenmeyers de 250 ml, completando o seu volume com água destilada até atingir 80 ml. Atingindo a temperatura ambiente,

adicionar 0,3 ml da solução indicadora e titular com uma solução de sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr) 0,2 mol.L⁻¹ até o ponto de viragem, que passa da coloração verde para uma coloração violeta-escuro.

Nos mesmos modelos devem ser feitos 6 brancos controles, sendo que 3 desses brancos serão levados para o bloco digestor e os outros 3 permanecendo a temperatura ambiente. O branco controle não aquecido é importante para o cálculo do total de dicromato perdido durante o aquecimento na ausência da amostra.

Cálculo do teor de carbono orgânico

A determinação da porcentagem do carbono orgânico (CO) é calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra, do branco aquecido e do branco sem aquecimento, conforme a equação.

$$A = \frac{(Vba - Vam) * (Vbn - Vba)}{Vbn} + (Vba - Vam)$$

onde:

Vba = Volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento;

Vbn = Volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento;

Vam = Volume gasto na titulação da amostra.

$$CO(\%) = \frac{A * \text{Molaridade do Sal de Mohr} * 3 * 100}{\text{Peso da amostra}(mg)}$$

Sendo:

3= resultado da relação entre o número de mols de Cr₂O₇⁻ que reagem com Fe²⁺(¹/₆), multiplicado pelo número de mols de Cr₂O₇⁻ que reagem com o CO (³/₂), multiplicado pela massa atômica do C (12).

100= Fator de conversão de unidade (mg.mg⁻¹ para dag.kg⁻¹).

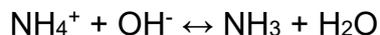
3.8 Determinação do Nitrogênio Total

O método utilizado para a determinação do Nitrogênio total é uma adaptação feita por Bremner & Mulvaney (1982) e Tedesco *et al.* (1995) que se baseiam na metodologia amplamente difundida de Kjeldahl. O método se baseia

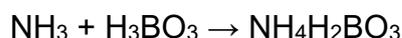
na conversão do N orgânico contido na amostra à NH_3^+ por meio de uma difusão sulfúrica, e a dosagem deste por meio da quantidade de NH_3^+ liberado pela destilação, em meio alcalino. Dessa forma o método processa-se em duas etapas: a digestão sulfúrica e a destilação.

Na digestão utiliza-se H_2SO_4 em conjunto com uma mistura digestora que contém Na_2SO_4 e CuSO_4 que, respectivamente, agem aumentando a temperatura de ebulição e catalisando a oxidação da matéria orgânica. Posteriormente, a digestão é conduzida no bloco digestor em temperatura entre $360\text{ }^\circ\text{C}$ e $410\text{ }^\circ\text{C}$, pois se a amostra for submetida a temperaturas superiores corre o risco de volatilizar NH_3 . O tempo de digestão é de aproximadamente duas horas.

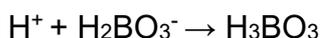
No processo de digestão sulfúrica o nitrogênio orgânico é reduzido a NH_4^+ , produzindo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A etapa de destilação é conduzida em um modelo de destilador com arraste a vapor, sendo o produto da digestão Kjeldahl tratada como uma solução fortemente alcalina, normalmente NaOH , 40%, através da injeção de vapor d'água, possibilitando o desprendimento de NH_3 , que é carregado pelo destilador.



O NH_3 é capturado em uma solução que contém ácido bórico e os indicadores verde de bromocresol e vermelho de metila, que possui uma coloração vinho, denominada solução indicadora mista em ácido bórico. Ao adquirir o destilado o pH da solução indicadora aumenta ligeiramente, o H_3BO_3 dissocia-se e reage com o NH_3 , originando borato de amônio:



Logo após a reação ocorrer, a solução exibe uma coloração azul que indica a total destilação do NH_3 . A dissociação do ácido bórico é proporcional a quantidade de NH_3 coletado, podendo, assim, determinar a partir da reconstituição do H_3BO_3 com a adição de H^+ a quantidade de NH_3 gerada pela destilação:



Finalizando, realiza-se uma titulação com uma solução ácida padrão até a mudança de cor da solução indicadora assumir uma coloração rósea.

Procedimento:

Inicialmente, pesou-se 0,5 g de amostra e transferiu-se para tubos de digestão e adicionou-se 0,7 g de mistura de digestão (Na_2SO_4 e CuSO_4) e em seguida acrescentou-se 2 ml de H_2SO_4 concentrado. Após o resfriamento da solução ela foi levada para blocos digestores, elevando-se a temperatura gradualmente a 365°C até a solução clarear e, assim manter a temperatura entre $350\text{-}75^\circ\text{C}$ por duas horas. Após resfriar são adicionados 5 ml de água destilada sob agitação e, conectados os tubos de digestão ao destilador Kjeldahl, onde são adicionados 10 ml de NaOH 10 mol.L^{-1} , lentamente. O destilado de cerca de 35-40 ml é recebido em 5 ml de indicador ácido Bórico contidos em Erlenmeyer, e finalmente titulado com HCl $0,05\text{ mol.L}^{-1}$, até atingir o ponto de viragem, que é a mudança de coloração verde para róseo.

Cálculo do Nitrogênio Total

Para se calcular os valores do nitrogênio total em (NT) utilizou-se a equação descrita a seguir:

$$NT(\%) = \frac{(V_{am} - V_{br}) * [H^+] * 1,4}{\text{Peso da Amostra}(g)}$$

em que:

V_{am} = Volume de HCl gastos na titulação da amostra;

V_{br} = Volume de HCl gastos na titulação do branco;

$[H^+]$ = concentração real do ácido clorídrico (mol L^{-1})

1,4 = peso equivalente do N (14) dividido por 10 (conversão de unidade g kg^{-1} para dag kg^{-1}).

3.9 Determinação dos Carreadores Geoquímicos pelo Coeficiente de Correlação de Pearson

O coeficiente de correlação, mede o grau de associação entre valores por pontos em um sistema de coordenadas e posições em relação a linha reta. Portanto, será utilizado o coeficiente de correlação paramétrico (Pearson) para determinar a associação dos parâmetros analisados no estudo. Foi utilizado o software office Excel 2021 para determinação do grau de correlação. O valor

crítico do coeficiente de correlação de Pearson utilizado para n-amostral de 15 foi 0,641. Portanto, se o valor obtido na análise exceder o valor crítico a correlação é considerada estatisticamente significativa.~

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Variação da Densidade

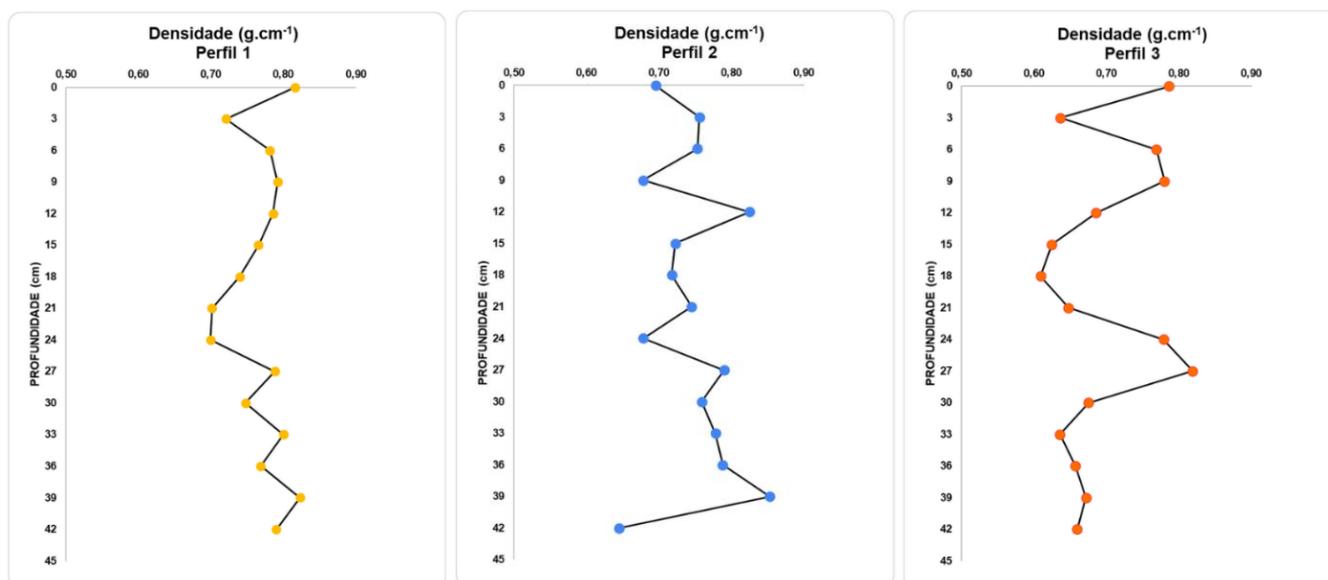
A densidade nos perfis dos testemunhos sedimentares apresentou variação na profundidade entre 0,61 a 0,85 g.cm⁻³ (Gráfico 1).

- I. No perfil 1: A variação de densidade foi de 0,70 a 0,82 g.cm⁻³, apresentado média de 0,77 ± 0,04 g.cm⁻³. Da camada mais profunda até 24cm a densidade diminuiu de 0,79 a 0,70g.cm⁻³,apresentando o menor teor. Da camada de 24 a superfície a densidade aumentou para 0,82g.cm⁻³.
- II. No perfil 2: A variação da densidade foi de 0,65 a 0,85 g.cm⁻³, apresentando média de 0,75 ± 0,06 g.cm⁻³. A camada mais profunda apresentou o menor teor encontrado e logo em seguida na profundidade de 39cm ocorreu o maior aumento para 0,85g.cm⁻³. O perfil apresentou uma variação durante todo o seu comprimento. Da camada de 6 cm a superfície a concentração diminuiu de 0,75 para 0,70g.cm⁻³.
- III. Perfil 3: A variação da densidade foi de 0,61 a 0,82 g.cm⁻³, apresentado média de 0,70 ± 0,07 g.cm⁻³ camada mais profunda até 27cm a densidade teve um aumento de 0,66 a 0,82 g.cm⁻³. Em seguida diminuiu para 0,61 g.cm⁻³, menor teor encontrado no perfil, e em 18cm e aumentou para 0,79 g.cm⁻³ na superfície.

Comparando os três perfis é possível observar uma pequena tendência entre o perfil 1 e 3 e não apresentaram correlação entre eles. A variação da densidade é bastante pequena e isso aponta que não há elevado grau de consolidação facilitando movimentos de bioturbação, arrasto e mobilização biogeoquímica de materiais (ABREU, 2004).

Analisando a densidade com a variação de COT no perfil 3 foi observado uma correlação significativa (Pearson, $p < 0,641$; $n=15$). Já a correlação entre a densidade e o nitrogênio foi classificada como não significativa.

Gráfico 1 - Distribuição vertical da densidade nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi).



Fonte: Elaborado pelo autor.

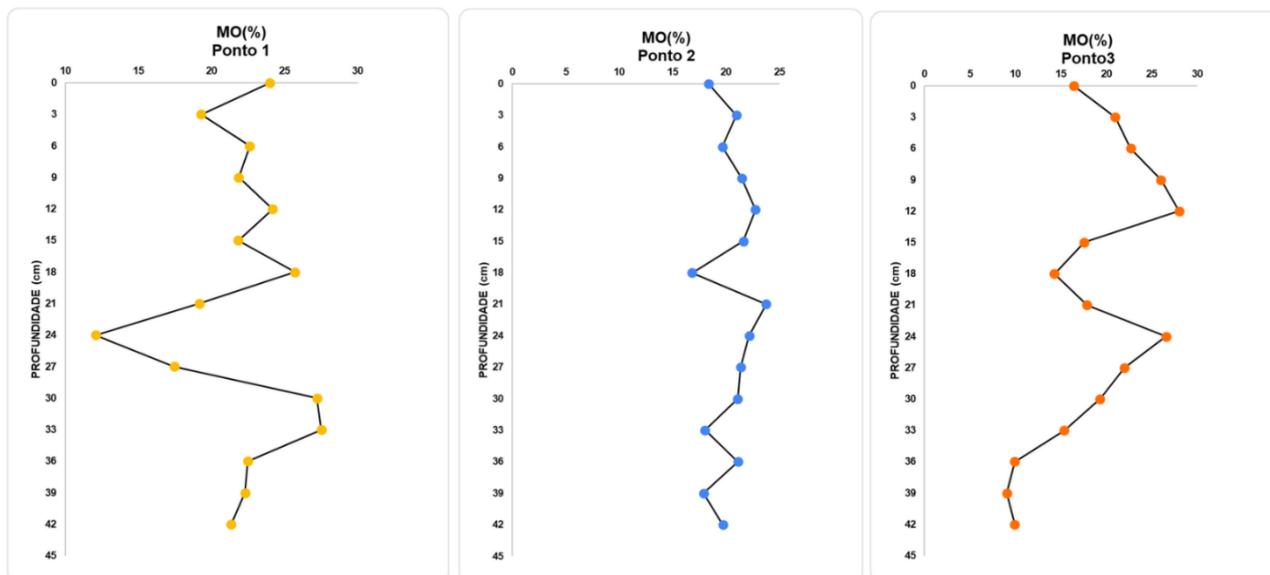
4.2 Concentração e Distribuição da Matéria Orgânica

A distribuição dos teores de matéria orgânica (MO) em testemunhos sedimentares apresentaram variação total de 9,05 a 27,98% (Gráfico 2).

- I. No perfil 1: O teor de MO apresentou variação de 12,07 a 27,52% e média de $21,93 \pm 3,93$ %. Da camada mais profunda até 30 cm apresentou um crescimento que a variação foi de 21,34 a 27,20%, diminuindo para 12,07% em 24cm, o menor teor do perfil. Da camada de 24 até a superfície apresentou uma variação em cada profundidade, aumentado até 23,96%
- II. No perfil 2: O teor de MO apresentou variação de 16,81 a 23,74% e média de $20,44 \pm 1,97$ %. Da camada mais profunda até 21cm ocorreu crescimento com variação de 19,69 a 23,74%, em seguida, diminuindo para 16,81% em 18cm, a menor concentração. Da camada de 18 para aumentou para 18,34 em superfície.
- III. No perfil 3: O teor de MO apresentou variação de 9,05 a 27,98% e média de $18,99 \pm 6,08$ %. Da camada mais profunda até 24cm ocorreu um aumento que variou de 9,90 a 26,55%. A camada mais profunda apresentou os menores teores. Em 18 cm apresentou uma diminuição até 14,27% Da camada de 18 a 12 cm apresentou um crescimento para

27,98%, maior concentração encontrada no perfil e diminuindo para 16,41% em superfície.

Gráfico 2- Distribuição vertical de matéria orgânica nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os teores deposicionais apresentaram deposição semelhante, mas apresentaram uma concentração menor na profundidade de 18cm no perfil 2 e 3 e o perfil 1 apresentou uma diminuição abrupta na profundidade de 24cm. Comparando este estudo com Paula Filho *et al.* (2015) pode ser observado concentrações um pouco superior para estudos na mesma região. Santos (2015) apresentou valores semelhantes para sedimentos no estuário do rio São Francisco com os desse trabalho. Esses teores podem ser explicados por esses sedimentos conterem raízes, folhas, e troncos, provenientes da vegetação nativa que contribui para o aumento da matéria orgânica (BORGES et al,2007) (Tabela 3).

Santos (2018) apresentou valores para dois ambientes um de baía e outro de canal de mangue, e comparando esses resultados com os desse trabalho pode-se observar que os valores mais semelhantes são com os canais de mangue do estuário do rio Anil, visto que apresentam uma composição maior de finos e vegetação de mangue.

Tabela 3 - Concentração de MO em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes (* Baía de São Marcos, ** Estuário do Rio Anil)

Trabalhos	MO(%)	Amostragem
Este trabalho	9,05-27, 98	Testemunho
Paula Filho (2015)	0,8-19	Testemunho
Santos (2018)*	0,61-3,62	Superfície
Santos (2018)**	0,93-16,53	Superfície
Santos (2015)	11,76-35,35	Testemunho

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Exatidão das Metodologias Analíticas

A exatidão é o quão perfeito são os valores encontrados em uma análise com o valor real para um elemento em uma determinada amostra. Dessa maneira, Aguiar, (2007) descreveu que:

Para estabelecer a exatidão de um método, usam-se amostras analisadas por diferentes métodos e laboratórios ou materiais de referência que podem ser adquiridos em várias instituições, por exemplo, NIST (National Institute of Standards & Technology), U.S (National Bureau of Standards) e U.S, (Geological Survey).

A exatidão das análises do método de extração parcial desse estudo foi determinada utilizando-se o padrão de referência de sedimentos estuarinos (NIST 1646^a). Os resultados da recuperação do método de digestão parcial foram satisfatórios, variando de 73,56% até 96,62%, para os metais avaliados (Tabela 4). Na Tabela também estão listados os limites de detecção para os diferentes metais, considerando-se como limite de detecção a menor concentração de um determinado analito que pode ser obtido com exatidão.

Tabela 4 - Recuperação dos teores de metais em material certificado (NIST 1646^a) pelo método de digestão parcial e limite de detecção do método para 5 metais. (O Fe apresenta resultado em %)**

Metal Analisado	Concentração Certificada (mg.kg ⁻¹)	Concentração Medida (mg.kg ⁻¹)	Recuperação (%)	Limite de Detecção do método (mg.kg ⁻¹)
Cobre	10,01 ± 0,34	8,49 ± 0,96	87,81	0,67
Cromo	40,9 ± 1,9	29,76 ± 1,23	76,30	1,74
Níquel	23	22,22 ± 3,35	96,62	1,46
Zinco	48,9 ± 1,6	34,79 ± 1,68	73,56	0,91
Ferro**	2,008 ± 0,039	1,74 ± 0,16	86,48	0,58

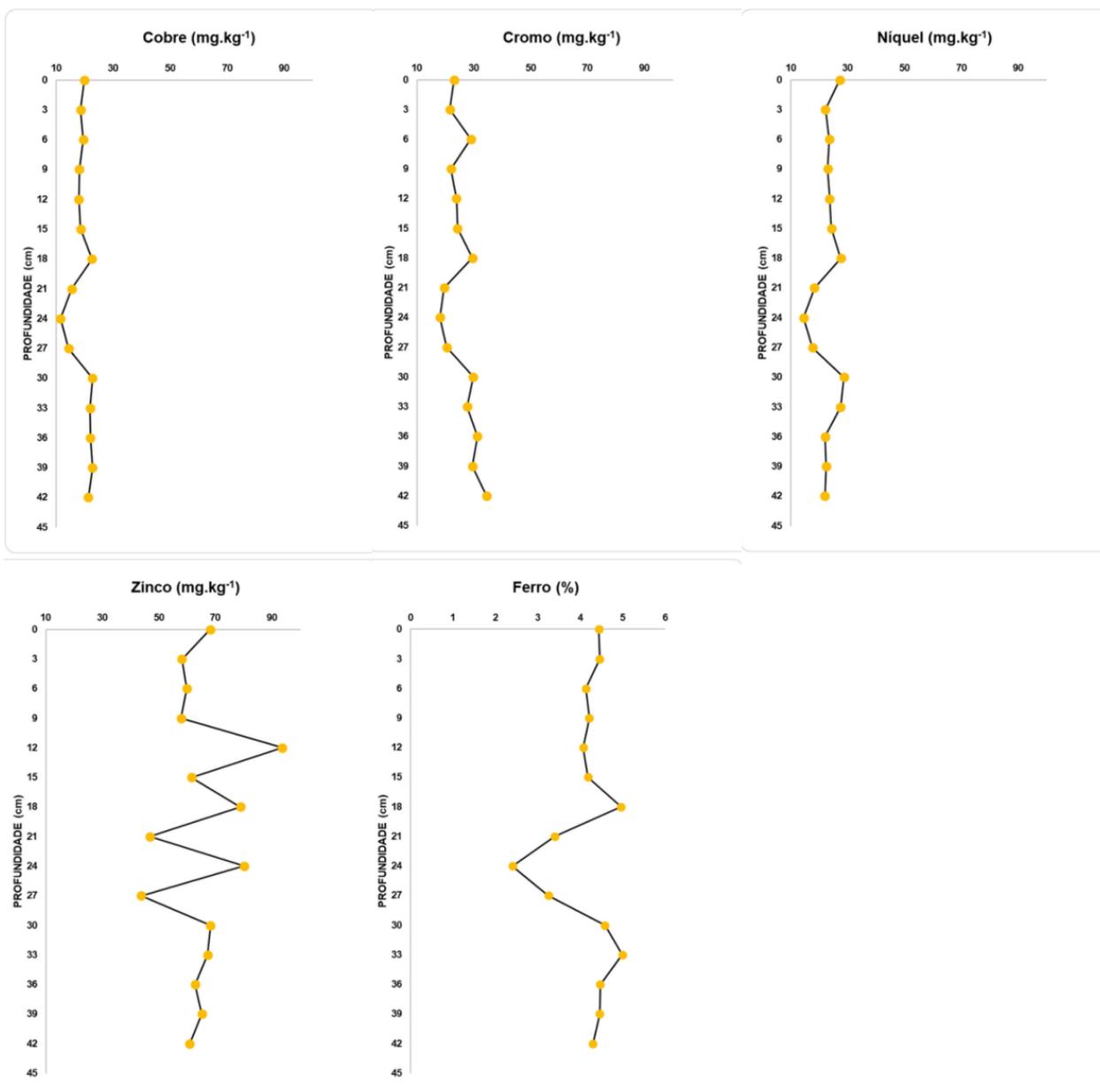
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Teores dos Metais nos Perfis Sedimentares

A distribuição dos metais-traços no perfil sedimentar 1 (P1) pode ser observado no gráfico 3. Comparando, esses resultados com Paula Filho et al. (2015) são possíveis observar valores para Cu, Cr, Zn e Fe semelhantes a superiores aos valores de background da região.

- I. Cobre (Cu): A variação foi de 11,57 a 22,80 mg.kg⁻¹ ao longo do perfil, apresentando uma média de 19,17 ± 3,33 mg.kg⁻¹. A variação dos teores inferiores a 20% pode ser considerada não significativa, tendo em vista que foi analisada a fração granulométrica total e, a maior variação ocorreu entre 24 e 30 cm onde foi observado o teor mínimo de 11,57 mg.kg⁻¹.

Gráfico 3 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 1 do Delta do Parnaíba



Fonte: Elaborado pelo autor.

- II. Cromo (Cr): A variação foi de 18,14 a 34,45 mg.kg⁻¹, apresentando uma média de 25,60 ± 4,87 mg.kg⁻¹. Da camada mais profunda até 24 cm de profundidade os teores mostraram tendência de diminuição de 34,45 a 18,14 mg.kg⁻¹. A partir de 24 cm até 18 cm de profundidade os teores

tenderam a aumentar, atingindo 29,46 mg.kg⁻¹. Em superfície, ocorreu a diminuição para 23,07 mg.kg⁻¹.

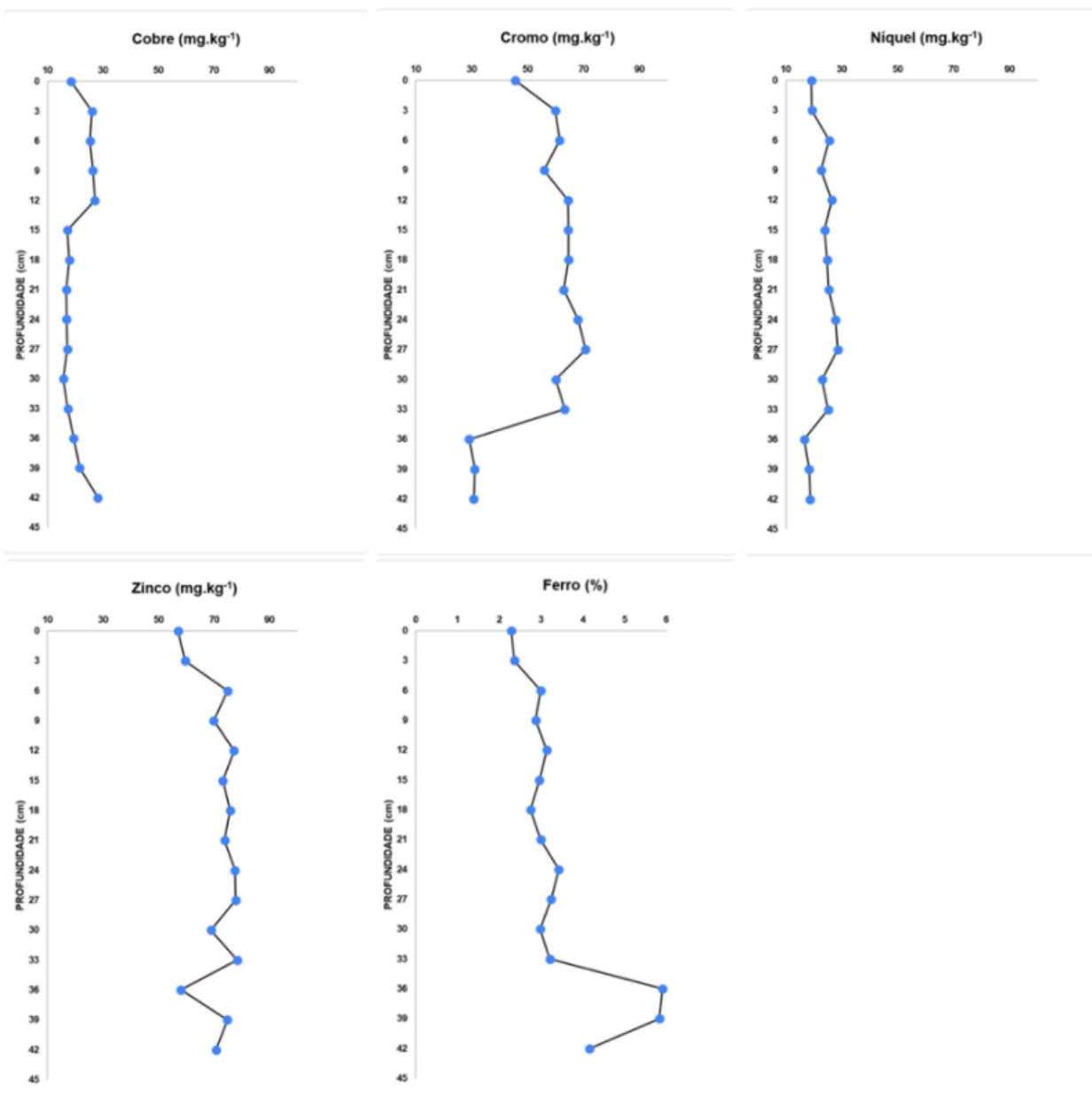
- III. Níquel (Ni): A Variação foi de 14,58 para 28,70 mg.kg⁻¹, apresentando uma média de 23,01 ± 3,95 mg.kg⁻¹. Nesse perfil sedimentar a deposição do Ni é similar a do cobre, com variação dos teores inferior a 20%, e teor mínimo a 24 cm.
- IV. Zinco (Zn): A Variação foi de 43,76 a 93,66 mg.kg⁻¹, apresentado uma média de 64,88 ± 12,56 mg.kg⁻¹. Embora a variação dos teores seja inferior a 20%, foi observado que a deposição sedimentar de Zn é distinta das deposições de Cu, Cr e Ni. De 30 a 12 cm de profundidade foi observada uma variação intermitente dos teores de 43,76 mg.kg⁻¹ a 93,66 mg.kg⁻¹ e nas camadas mais superficiais os teores tornaram a ser similares aos das maiores profundidades do perfil (abaixo de 30 cm).
- V. Ferro (Fe): A variação foi de 2,40 a 4,99 %, apresentando uma média de 4,15 ± 0,68 %. A variação dos teores foi inferior a 20% e o teor mínimo também ocorreu a 24 cm assim como para Cu, Ni e Cr.

A distribuição dos metais-traços no perfil sedimentar 2 (P2) pode ser observado no gráfico 4. Observa-se que as deposições de metais no P2 são morfologicamente distintas do perfil 1. Comparando, esses resultados com Paula Filho *et al.* (2015) são possíveis observar valores para Cu, Cr, Zn e Fe superiores aos valores de background da região.

- I. Cobre (Cu): A variação foi de 15,61 a 28,08 mg.kg⁻¹, apresentando uma concentração média de 20,71 ± 4,52 mg.kg⁻¹. A média da variação dos teores foi inferior a 20%. A camada mais profunda, a 30 cm, o perfil apresentou os teores mais elevados de Cu e similares aos teores no intervalo entre 12 e 03 cm de profundidade. Em superfície foi observada a diminuição para 18,46 mg.kg⁻¹.
- II. Cromo (Cr): A variação foi de 29,08 a 70,74 mg.kg⁻¹, apresentado uma média de 55,51 ± 14,21 mg.kg⁻¹. A variação dos teores de Cr no perfil 2 é superior a 20%, distinguindo essas deposições sedimentares do Cr nesse perfil das deposições dos demais metais nos diferentes perfis. Entre 33 cm e 3 cm de profundidade os teores de cromo variaram entre 63,28 mg.kg⁻¹ e 59,92 mg.kg⁻¹, valores superiores aos das camadas mais profundas. Em superfície, acima

de 03 cm de profundidade os teores decaem para $45,67 \text{ mg.kg}^{-1}$, muito provavelmente devido a processo de oxidação dessa fração sedimentar.

Gráfico 4 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 2 do Delta do Parnaíba



Fonte: Elaborado pelo autor.

- III. Níquel (Ni): A variação foi de 16,58 a 28,62 mg.kg^{-1} , apresentando uma média de $22,99 \pm 3,75 \text{ mg.kg}^{-1}$. A média da variação dos teores foi inferior a 20%. Os teores de Ni no P2 são similares aos teores no P1. O menor teor observado ocorreu a 36 cm ($16,58 \text{ mg.kg}^{-1}$).
- IV. Zinco (Zn): A variação foi de 57,01 a 78,30 mg.kg^{-1} , apresentando média de $71,14 \pm 7,28 \text{ mg.kg}^{-1}$. A média da variação dos teores foi de 10%, inferior a observada no P1 (19%), com os menores teores a 33 cm e em superfície.

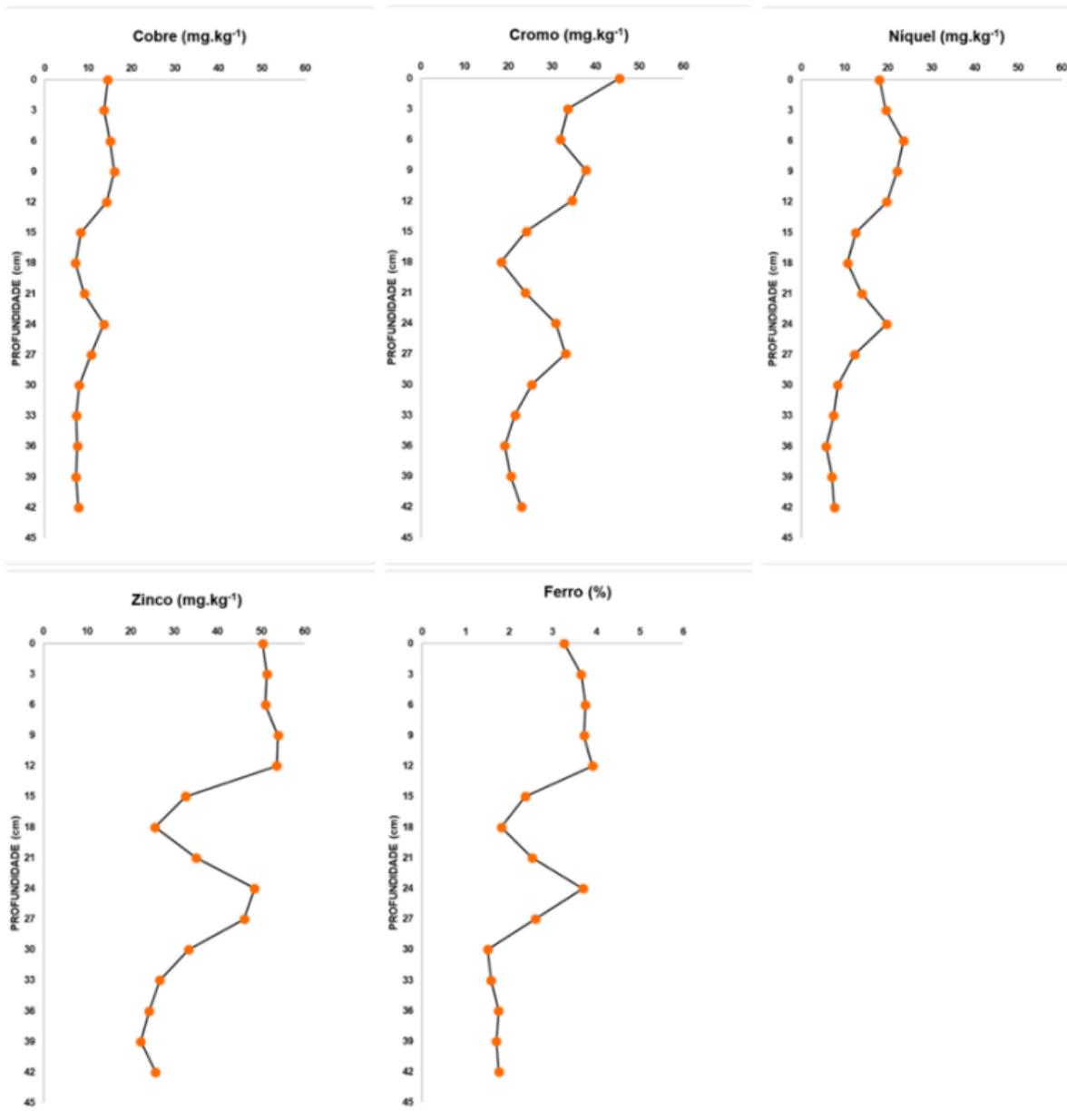
- V. Ferro (Fe): A variação foi de 2,29 a 5,9%, apresentando média de $3,41 \pm 1,09\%$. A média da variação dos teores foi superior a 30%. As maiores concentrações foram observadas da profundidade de 45 a 36cm, variando de 5,90 a 4,16% e o menores valores foi em superfície com 2,29%.

A distribuição dos metais-traços no perfil sedimentar 3 (P3) pode ser observado no gráfico 5. Observa-se que as deposições no perfil apresentaram distinção comparando-se com o perfil 1 e perfil 2 e apresentou variação dos teores superiores a 20%. Comparando, esses resultados com Paula Filho *et al.* (2015) são possíveis observar valores para Cu, Cr, Zn e Fe superiores aos valores de background da região.

- I. Cobre (Cu): A variação foi de 7,08 a 15,98 mg.kg⁻¹, apresentando concentração média de $10,84 \pm 3,41$ mg.kg⁻¹. A média da variação dos teores foi superior a 30%. A camada mais profunda, a 24 cm, o perfil apresentou um crescimento. Na profundidade de 18cm apresentou o menor teor do perfil de 7,08 mg.kg⁻¹. Em superfície a concentração cresceu para 14,49 mg.kg⁻¹, com os maiores valores do perfil.
- II. Cromo (Cr): A variação foi de 18,36 a 45,45 mg.kg⁻¹, apresentando concentração média de $28,58 \pm 7,81$ mg.kg⁻¹. A variação dos teores de Cr no perfil 3 foi superior a 20%. A menor concentração foi na profundidade de 18cm, semelhante ao Cu, com 18,36 mg.kg⁻¹. Em superfície apresenta os maiores valores comparado com os valores da base (45,45 mg.kg⁻¹).
- III. Níquel (Ni): A variação foi de 5,68 a 23,49 mg.kg⁻¹, apresentando concentração média de $14,29 \pm 6,07$ mg.kg⁻¹. A variação dos teores foi superior a 40%. A camada mais profunda, apresentou os menores valores do perfil. A profundidade de 6 cm apresentou maior concentração do perfil (23,49 mg.kg⁻¹).
- IV. Zinco (Zn): A variação foi de 22,29 a 53,87 mg.kg⁻¹, apresentando concentração média de $39,59 \pm 12,21$ mg.kg⁻¹. A variação dos teores de Zn no perfil 3 foi superior a 20%. Os menores teores foram encontrados nas maiores profundidades, semelhante ao comportamento do Ni. Da camada de 18 cm a superfície ocorreu um aumento para 50,32 mg.kg⁻¹, apresentando os maiores valores no perfil.

- V. Ferro (Fe): A variação foi de 1,51 a 3,91%, apresentando concentração média de $2,64 \pm 0,93$ %. A média da variação dos teores foi superior a 30%. A camadas de maior profundidade foram encontrados os menores valores. Apresentou maior concentração na profundidade de 12cm. Da camada de 12 cm para a superfície a concentração decaiu de 3,91 a 3,26%.

Gráfico 5 - Distribuição Vertical de metais-traços no perfil 2 do Delta do Parnaíba



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Fator de Enriquecimento

Os teores de metais nos três perfis são distintos confirmando a variabilidade de dados apresentados por Paula Filho *et al.* (2015 e 2021) e diferentes deposições sedimentares de metais ao longo do Delta (Tabela 5). Comparando os resultados desse trabalho com Paula Filho *et al.* (2015) que determinou valores de *background* para o Delta do Parnaíba observou-se aumento de teores de alguns metais nos perfis. Assim, foi determinado o fator de enriquecimento dos metais ao longo dos testemunhos sedimentares analisados.

Tabela 5 - Concentração de metais traços (mg.kg⁻¹) em sedimentos do Delta do rio Parnaíba. (Fe (%))

Trabalhos	Cobre	Cromo	Níquel	Zinco	Ferro
Este trabalho	7,08-28,08	18,14-70,74	5,68-28,70	22,29-93,66	1,51-5,90
Paula Filho(2015)	1,5-48	1,5-38	-----	2,6-31	0,3-2,5
Paula Filho(2021)	1,8 – 47,20	20,08 - 46,59	6,92– 29,01	30,58-57,60	1,5 – 5,55

Fonte: elaborado pelo autor.

No perfil 1 observou-se aumento dos teores de zinco e ferro em algumas profundidades. No zinco o enriquecimento na profundidade de 12cm, apresentou valor de 1,02. No Ferro o enriquecimento ocorreu em 18, 30 e 33 cm, com valor, respectivamente de 1,09; 1,00 e 1,09. Nesse perfil o enriquecimento está na classe de enriquecimento menor.

No perfil 2 observou-se enriquecimento de ferro, mas predominou a classe sem enriquecimento. O ferro apresentou enriquecimento na profundidade de 36 e 39cm, com valor de 1,34 e 1,32, respectivamente, e estão na classe de enriquecimento menor.

No Perfil 3 observou enriquecimento no cobre, cromo, zinco e ferro. No cobre o enriquecimento foi observado na profundidade de 9 cm apresentando valor de 1,01; estando na classe de enriquecimento menor. No cromo o enriquecimento ocorreu de 0 a 12cm e em 24 a 27 cm, variando de 1,05 a 1,55 e média de $1,21 \pm 0,17$, estando na classe de enriquecimento menor. No zinco o enriquecimento ocorreu de 0 a 12cm e de 21 a 27cm, variando de 1,05 a 1,61 e média $1,45 \pm 0,18$. O Ferro apresentou uma variação elevada entre a profundidades superiores e inferiores. Os maiores teores foram encontrados nas

maiores profundidades, apresentando correlação com MO. Com isso, provavelmente espelhando sedimentação em diferentes estados de oxidação, mostrando que ele não é um bom normalizador do FE.

apresentou enriquecimento em quase todo perfil, de 0 a 27 cm e de 36 cm a maior profundidade, variando de 1,03 a 2,35, com média de $1,69 \pm 0,53$. Nesse perfil o enriquecimento está na classe de enriquecimento menor.

Os valores médios dos resultados mostram que os valores encontrados nos sedimentos da superfície apresentaram valores superiores aos valores médios encontrados nos testemunhos (Tabela 6). Comparando com Paula Filho et al. (2015), os valores encontrados, apresentaram índices inferiores.

Tabela 6 - Valores médios do Fator de Enriquecimento (FE) para o Delta do Parnaíba.

FE	Cobre	Cromo	Níquel	Zinco	Ferro
Paula Filho et al (2015)					
Superfície	2,1	1,4	-----	1,3	-----
Testemunhos	0,6	0,5	-----	1,1	-----
Este Trabalho					
Superfície	0,60	0,81	0,49	0,96	1,15
Testemunhos	0,53	0,67	0,43	0,89	1,09

Fonte: elaborado pelo autor.

4.6 Concentração de Carbono Orgânico Total

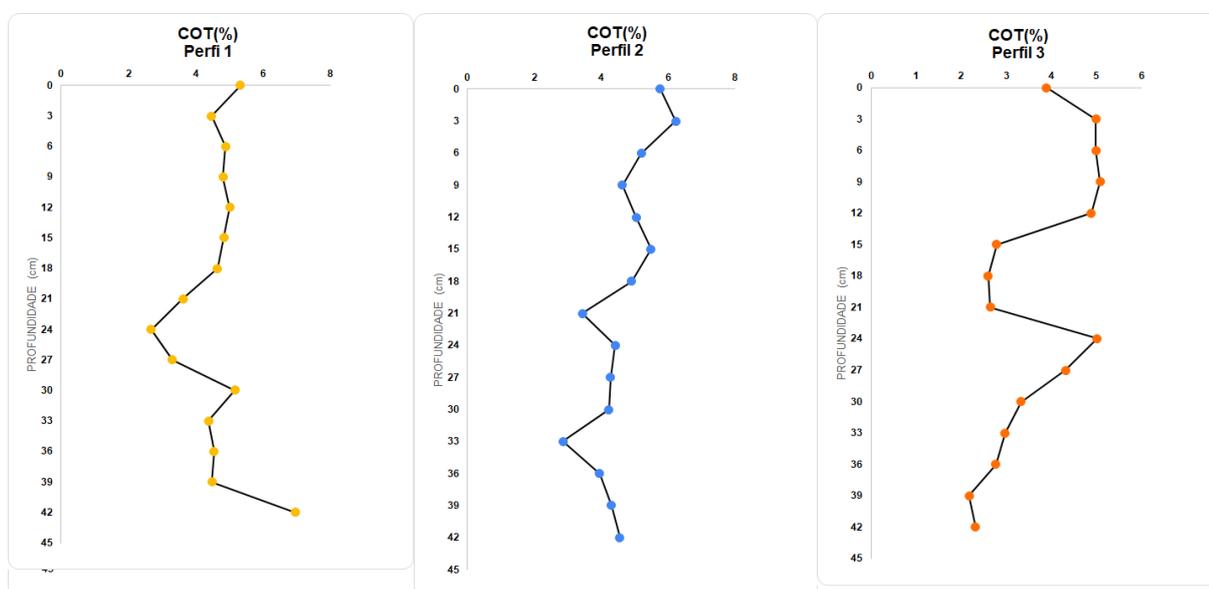
A distribuição dos teores de Carbono orgânico total (COT) em testemunhos sedimentares apresentaram variação total de 2,18 a 6,97%.

Os teores de deposição de COT variaram de acordo com o gráfico 6.

- I. Perfil 1: O teor de COT apresentou uma variação de 2,68 a 6,97%, apresentando concentração média de $4,45 \pm 0,97$ %. A maior concentração foi encontrada na maior profundidade (6,97%). O menor valor foi de 2,68% em 24 cm em seguida ocorreu um aumento para 5,34 na superfície.
- II. Perfil 2: O Teor de COT apresentou uma variação de 2,86 a 6,24%, apresentando concentração média de $4,62 \pm 0,87$ %. Da camada mais profunda até 33cm ocorreu diminuição da concentração de 4,56 para 2,86%, em seguida ocorreu aumento para 4,42% na camada de 24cm, que apresentou a menor teor do perfil. O maior valor foi de 6,24% encontrado em 3 cm, diminuindo 5,77% em seguida na superfície, provavelmente devido a processo de oxidação dessa fração sedimentar.

- III. Perfil 3: O teor de COT apresentou uma variação de 2,18 a 5,08% apresentando concentração média de $3,65 \pm 1,12\%$. Da camada mais profunda até 24 cm ocorreu um crescimento de 2,32 para 5,02%, apresentando o maior valor e em seguida uma diminuição para 2,78 em 15cm de profundidade. Da camada de 15 até 3cm ocorreu um crescimento para 4,99%, diminuindo para 3,89% na superfície que pode ser relacionada com a oxidação nesse ambiente.

Gráfico 6 - Distribuição vertical de carbono orgânico total nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos teores de COT nesse trabalho comparado com Massari, (2018), mostra valores um pouco superior no mesmo ambiente deltaico. A comparação com Abreu (2004), mostra valores superior no Delta do Parnaíba, podendo estar relacionado principalmente ao efeito da açudagem no Jaguaribe que impossibilita o aporte fluvial durante os períodos de seca e o transporte de sedimentos originados mais a montante do rio e com a presença de florestas de manguezais no delta do Parnaíba bem desenvolvidas. Os teores de COT encontrados no Delta do rio Parnaíba apresenta semelhanças com os teores encontrados em Marchand et al, (2003), onde é encontrado manguezais em diferentes fases de desenvolvimento na Guiana Francesa (Tabela 7).

Observando os dados das correlações pode ser observado que no perfil 1 o carbono orgânico total está correlacionado com cobre e o cromo e que no perfil 3 a correlação ocorre com cobre, cromo, níquel, zinco, ferro, matéria orgânica e densidade.

Tabela 7 - Concentração de COT (%) em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes

Trabalhos	COT	Amostragem
Este trabalho	2,18 - 6,97	Testemunho
MASSARI (2018)	0,36 – 5,8	Testemunho
ABREU (2004)	0,02 – 1,63	Testemunho
MARCHAND et al (2003)	0,7 – 19	Testemunho

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.7 Concentração de Nitrogênio Total

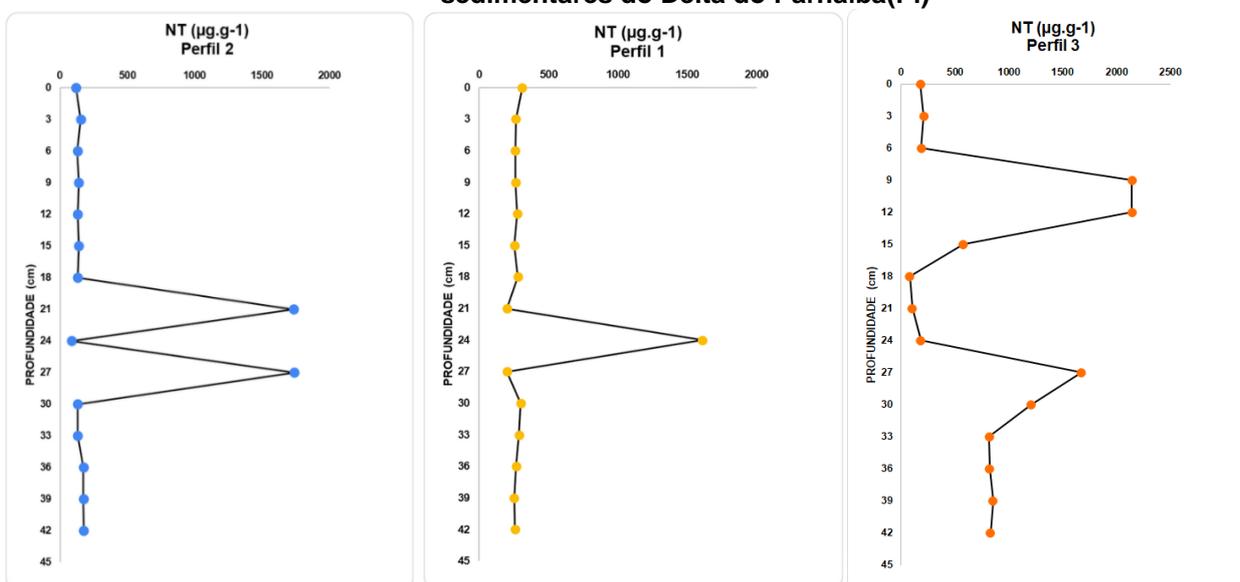
A distribuição dos teores de nitrogênio total (NT) em testemunhos sedimentares apresentou variação total de 81,5 a 2143,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Gráfico 7).

- I. No perfil 1: O teor de NT apresentou uma variação de 200,7 a 1608 $\mu\text{g.g}^{-1}$ com média de $352,1 \pm 348,73 \mu\text{g.g}^{-1}$. Da camada mais profunda até 27cm ocorreu uma pequena diminuição de 257,4 para 200,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e em seguida, apresentando o maior teor de 1608 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na profundidade 24cm. Da profundidade 24 cm para superfície ocorreu uma diminuição para 310,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em superfície.
- II. No perfil 2: O teor de NT apresentou uma variação de 85,1 a 1738,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $352,9 \pm 561,64 \mu\text{g.g}^{-1}$. As maiores concentrações foram encontradas nas profundidades de 21 e 27cm, com valores de 1731,5 e 1738,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Da profundidade de 3 cm a superfície apresentou uma pequena diminuição de 153,3 a 120,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$.
- III. No perfil 3: O teor de NT apresentou uma variação de 81,5 a 2143,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $802 \pm 710,55 \mu\text{g.g}^{-1}$. Da camada mais profunda até 27cm ocorreu um crescimento no teor variando de 830,3 a 1674,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$, diminuindo para 81,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em 18cm. Da camada de 18 a 9cm apresentou o maior crescimento de 2143,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e em seguida diminuindo para 180,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em superfície.

Os teores deposicionais não apresentaram semelhança entre os três perfis, e comparados com teores observados por Massari (2018), foi possível observar concentrações semelhantes entre os dois trabalhos, apesar que o limite máximo desse trabalho ser menor cerca de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$, podendo ser justificado pelo comportamento diferenciado ao longo do delta tendo em vista a heterogeneidade hidroquímica e biogeoquímica entre canais e baías (CHIELLE, 2019).

Portanto, os teores de NT encontrados nesse estudo são similares aos teores encontrados no Jaguaribe por Abreu (2004) (Tabela 8).

Gráfico 7 - Distribuição vertical de nitrogênio total nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Concentração de NT em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes

Trabalhos	NT	Amostragem
Este trabalho	81,5 - 1608	Testemunho
MASSARI (2018)	240 - 2559	Testemunho
ABREU (2004)	32 - 1202	Testemunho
MARCHAND et al (2003)	1000 - 13000	Testemunho

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8 Razão C/N

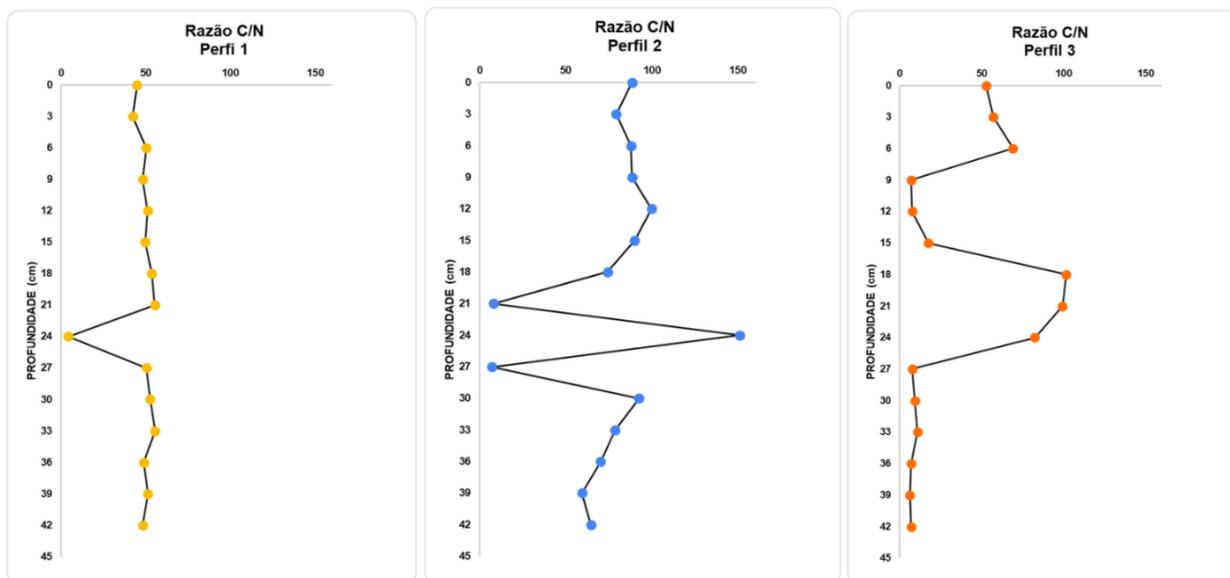
A razão C/N apresentou uma variação total de 4,35 a 151 (Gráfico 8).

- I. Perfil 1: A razão molar variou de 4,35 a 55,49, apresentado média de $47,07 \pm 12,33$ e correlação insignificante ($r=-0,642$) entre o COT e NT. As razões apresentaram semelhanças pelo perfil, da menor profundidade até

27 cm ocorreu variação de 48,10 a 50,37 e em seguida uma diminuição significativa para 4,35 em 24 cm. Da camada de 24 a superfície aumentou para 44,81.

- II. Perfil 2: A razão molar variou de 7,12 a 151, apresentando média de $75,96 \pm 34,80$ e correlação insignificante ($r = 0,425$) entre COT e NT. As razões apresentaram teores que variaram pelo perfil. As menores razões foram encontradas em 27 e 21 cm com valores de 7,12 e 7,95 e a maior razão foi de 151 em 24cm.
- III. Perfil 3: A razão molar variou de 6,13 a 101,60, apresentando média de $36,17 \pm 36,87$ e correlação insignificante ($r = 0,350$) entre COT e NT. As razões apresentaram valores que variaram da camada mais profunda até 18cm de 6,91 a 101,60; maior teor. Da camada de 18 a 9cm diminuiu para 7,04, aumentado até a superfície para 52,80.

Gráfico 8 - Distribuição vertical da razão C/N nos perfis de testemunhos sedimentares do Delta do Parnaíba(Pi).



Fonte: Elaborado pelo autor

Comparando, os resultados com Massari, (2018), este trabalho mostra resultados superiores no ambiente do Delta do Parnaíba, apresentado em alguns pontos valores menores que estão na mesma variação. No perfil 1 é encontrado teor 4,35 em 24cm, no perfil2 é encontrados teores de 7,95 e 7,12 na profundidade de 21 e 27cm, respectivamente. No Perfil 3 ocorreu os menores valores, apresentado valores de 7,04 a 17,58 entre 9 e 15cm e 7,61 a 6,91 de 27

a maior profundidade. Então esses resultados indicam que a matéria orgânica é originada de manguezais jovens e que sofrem influência marinha moderada (MARCHAND et al., 2003) (Tabela 9).

No perfil 1 e 2 os teores da razão C/N em sua maioria ficou acima de 42, mostrando que um material rico em produtos de decomposição de celulose, de origem vegetal (PEREIRA ; LIMA; EL-ROBRINI, 2005). Entretanto, Santos et al. (2013) encontrou teores superior a 50,68 em sedimentos de superfícies em ambiente que a matéria orgânica tem origem de *Rhizophora mangle*.

Tabela 9 - Teores da razão C/N em sedimentos de testemunhos sedimentares em diferentes ambientes

Trabalhos	C/N	Amostragem
Este trabalho	4,35-151	Testemunho
MASSARI (2018)	14-49	Testemunho
ABREU (2004)	3-26	Testemunho
SANTOS et al (2013)	11-45	Superfície
MARCHAND et al (2003)	6-22	Testemunho
LACERDA et al (1995)	15-19	Testemunho

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.9 Correlação Geoquímica

A análises de correlação foi realizada para cada perfil de testemunho sedimentar apresentando 15 subdivisões. Os analitos apresentaram correlação estatística significativa (Pearson, $p < 0,641$; $n=15$) entre alguns elementos.

Perfil 1: Então, é possível observar que o carbono orgânico total está correlacionado significativamente entre cobre e cromo. Enquanto o ferro se correlacionou com cobre, cromo e níquel, corroborando com a importância desses carreadores geoquímicos para as deposições sedimentares de metais-traços no P1 (Tabela 10).

Tabela 10 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 1. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg^{-1} e DE em g.cm^{-3})

	COT	NT	Cu	Cr	Ni	Zn	Fe	DE
COT	1,000							
NT	-0,510	1,000						
Cu	0,668	-0,582	1,000					
Cr	0,710	-0,390	0,854	1,000				
Ni	0,593	-0,524	0,819	0,538	1,000			
Zn	0,117	0,389	0,142	0,132	0,291	1,000		
Fe	0,633	-0,666	0,930	0,673	0,893	0,132	1,000	
DE	0,481	-0,466	0,477	0,413	0,414	0,006	0,455	1,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

Perfil2: Nesse perfil não foi observado correlações estatísticas com COT, nem com ferro. Entretanto, identificou-se que o níquel está correlacionado com o cobre e o zinco, apontando para a presença desses metais-traços ligados a uma mesma origem (Tabela 11).

Tabela 11 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 2. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg^{-1} e DE em g.cm^{-3})

	COT	NT	Cu	Cr	Ni	Zn	Fe	DE
COT	1,000							
NT	-0,358	1,000						
Cu	0,406	-0,324	1,000					
Cr	0,048	0,293	-0,309	1,000				
Ni	-0,209	0,402	-0,297	0,887	1,000			
Zn	-0,428	0,245	-0,124	0,510	0,775	1,000		
Fe	-0,402	-0,083	0,046	-0,745	-0,490	-0,048	1,000	
DE	-0,218	0,167	-0,081	-0,028	0,022	0,163	0,408	1,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

Perfil3: Nesse perfil, constata-se que o carbono orgânico total está significativamente correlacionado com o cobre, cromo, níquel, zinco, ferro e densidade, assim como o ferro apresentou correlação significativa com os demais metais-traços. A densidade do sedimento neste perfil está correlacionada a todas as demais variáveis, exceto ao níquel. O cobre também está correlacionado com o cromo, níquel e zinco. Enquanto o cromo também está correlacionado a cobre, níquel, zinco, ferro e densidade. O zinco está correlacionado com cobre, cromo e níquel (Tabela 12).

Tabela 12 - Correlação estatística (Pearson) entre os parâmetros do perfil 3. Os valores em destaque são significativos para $p < 0,641$: $n = 15$. (COT, NT, MO, Fe em % ; Cu, Cr, Ni, Zn em mg.kg^{-1} e DE em g.cm^{-3})

	COT	NT	Cu	Cr	Ni	Zn	Fe	DE
COT	1,000							
NT	0,262	1,000						
Cu	0,916	0,176	1,000					
Cr	0,769	0,216	0,890	1,000				
Ni	0,873	0,026	0,951	0,774	1,000			
Zn	0,943	0,230	0,962	0,901	0,926	1,000		
Fe	0,897	0,104	0,960	0,796	0,968	0,943	1,000	
DE	0,644	0,271	0,679	0,731	0,543	0,672	0,558	1,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

A correlação classifica a interdependência entre duas variáveis e assim determina quais são responsáveis pela precipitação no sedimento. Os metais podem estar co-precipitados no ambiente na forma de óxi-hidróxidos de Fe-Mn e com aluminossilicatos, que tem forte afinidade com a MO (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

A análise no perfil 1 classifica que os dados que apresentaram correlação estão correlacionados positivamente. O Carbono orgânico total, ligado a matéria orgânica, e o ferro são os componentes da matriz que apresentam maior concentração no ambiente e, assim, são considerados os carreadores geoquímicos. Eles estão correlacionados significativamente entre si e com o cobre, cromo e níquel.

Analisando a correlação na matriz do perfil 2 pode-se classificar que não apresenta correlação significativa entre o carbono orgânico total e o Ferro, sendo provável que esse perfil seja dominado pela correlação com outro carreador geoquímico.

A matriz de correlação do perfil 3 classifica que o Ferro apresenta correlação significativa com a carbono orgânico, sendo as maiores concentrações do ambiente e assim, servindo de carreador geoquímico. Eles se correlacionam com o cobre, cromo, níquel, zinco e densidade.

5 Conclusão

Os resultados obtidos através das análises dos três testemunhos sedimentares mostraram variação na sedimentação dos metais e nutrientes e os valores médios desses parâmetros foram semelhantes a estudos anteriores realizados na região. Entretanto, o zinco no perfil 1 e 2 e o cromo no perfil 2, apresentaram valores um pouco superiores aos estudos anteriores ao longo do Delta

O Carbono orgânico total e nitrogênio total apresentaram valores semelhantes aos estudos anteriores, mostrando padrões de deposição característicos de ambientes ainda pouco impactados. A Matéria orgânica apresentou valores superiores a estudos anteriores na região e comprando com outros estuários, apresentou variação um pouco semelhante com o do rio São Francisco. A razão C/N foi superior a estudos anteriores na região e isso pode estar ligado principalmente à matéria orgânica de origem de detritos do manguezal, bioma que predomina na cobertura vegetal do Delta.

As Correlações estatísticas estimaram que os principais carreadores geoquímicos avaliados são: no perfil 1 e 3, a matéria orgânica, ligada ao carbono orgânico total, e o ferro; no perfil 2 não houve correlação significativa dos metais-

traço com os carreadores geoquímicos analisados.

Os Perfis sedimentares revelam padrões deposicionais de características ambientais de sistema estuarino ainda pouco impactado, significando que a estequiometria dos principais nutrientes e metais-traço revela contribuição natural. Portanto, a caracterização dos sedimentos é importante para a compreensão da área de estudo e com isso possibilitará o acompanhamento da evolução do delta diante de prováveis futuros impactos devido ao aumento da urbanização da região e diante das mudanças climáticas que afetam o nível do oceano e impactam os estuários.

REFERÊNCIAS

ABREU, I.M. **Distribuição geoquímica de carbono, nitrogênio e fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe, CE.** Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, - Universidade Federal do Ceará. 86p. 2004.

AGUIAR, J. E. **Comparação de metodologias para caracterização da geoquímica de metais-traço em sedimentos da plataforma continental do Ceará.** 2007. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.

AQUINO DA SILVA *et al.* Coastline change and offshore suspended sediment dynamics in a naturally developing delta (Parnaíba Delta, NE Brazil). **MARINE GEOLOGY** , v. 410, p. 1-15, 2019.

BEVILACQUA J.E., 1996. **Estudos sobre a Caracterização e Estabilidade de Amostras de Sedimentos do Rio Tietê, SP.** Tese de Doutorado do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP. 1996. 171f.

BIRCH, G. F. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments - **A critical review.** Science of the 1 Total Environment, v. 580, p. 813-831. 2017

BORGES *et al.* Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro). **Química Nova** 2007, 30, 66.

BORGES, R. S. **Caracterização Limnológica do Estuário do Rio Jaguaribe-CE e do Estuário do Rio Parnaíba-PI, Brasil.** Monografia em Oceanografia – Labomar, Laboratório de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2017.

BREMNER, J.M. AND MULVANEY, C.S. Nitrogen-Total. In: Methods of soil analysis. Part 2. **Chemical and microbiological properties**, Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. Eds., American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 595-624. 1982.

CAMERON, W. M. & PRITCHARD, D. W. (1963). Estuaries. In: Hill, M.N. (ed.) **The Sea. Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas.** New York. Intersci, pp. 306-324.

CARDOSO, *et al.* Geochemical characterization of sediments environments of Lima Estuary (NW Portugal) from marginal. **Revista Electrónica de Ciências da Terra**, v. 5, n. 11, p. 11, 2008.

CHIELLE, RAISA DE SIQUEIRA ALVES. **Fugacidade do CO₂, no delta do rio Parnaíba, Brasil. 2019.** 88 f.: Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais. Fortaleza-CE, 2019.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DOS VALES DO SÃO FRANCISCO E DO PARNAÍBA - CODEVASF. **Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP.** Brasília, DF. 2006.

COSTA, E. S. *et al.* Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1-2, p. 259-268, 2015.

DAY, J.H. (1980) - What is an estuary? **South Africa Journal of Science**, vol. 76, pág. 198-200.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **EMBRAPA.** (1986).

Exploratory survey - reconnaissance soil of the State of Piauí. por JACOMINE, P.K.T., CAVALCANTI, A.C, PESSOA, S.C.P., BURGOS, N., MÉLO-FILHO, H.F.R., LOPES, O.F., & MEDEIROS, L.A.R. Rio de Janeiro. EMBRAPA-SNLCS/SUDENE-DRN. Boletim de pesquisa, 36. 782p il.

FAIRBRIDGE, R. W. (1980). The Estuary: its Definition and Geodynamic Cycle. In: **Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries**, E. Olausson & I. Cato (Eds.) p1-35, Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York.

FERREIRA, A. G.; MELLO DA SILVA, N. G, 2005. Principais sistemas atmosféricos atuantes sobre a região Nordeste do Brasil e a influência dos

oceanos Pacífico e Atlântico no clima da região. **Revista Brasileira de Climatologia [online] 1**. Disponível:
<http://dx.doi.org/10.5380/abclima.v1i1.25215>. Acesso: 23 abr. 2018.

HANSEN, D. V.; RATTRAY JUNIOR, M. New dimensions in estuary classification. **Limnology and Oceanography**, v. 11, n. 3, p. 319-326, 1966.
<http://dx.doi.org/10.4319/lo.1966.11.3.0319>.

ibge.gov.br. Disponível em:
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pi/parnaiba/panorama>>. Acesso em: 6 Mar. 2022.

LACERDA, L. D, ITTEKKOT, V. PATCHINEELAM, S. R. Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter a Comparison Hetweenithizophorand Avicennia soils in South eastern Brazil Estuarine, **Coastal and Shelf science**, v. 40, n. 6, p. 711-720, 1995.

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

LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T., Manual for the geochemicalanalyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam:32,p.235-283, 1992.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E BATTZER, F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove - fringed coast in French Guiana Estuarine, **Coastal and Shelf Science** v 56, p. 119-130, 2003.

MASSARI, M. L. **Distribuição geoquímica de carbono, nitrogênio e fósforo em perfis de sedimento estuarino do rio Parnaíba - PI, Nordeste do Brasil**. 2018. 45 f. TCC- Trabalho de Conclusão de Curso- (Graduação em Oceanografia) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

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 CD-ROM.

MOURA-FÉ, M. M. *et al.* A Proteção do Ecossistema Manguezal pela Legislação Ambiental Brasileira. **Geographia**, v. 17, n. 33, p. 126-153, 16 maio 2015.

OLIVEIRA, R. C. B. DE; MARINS, R. V. Trace metals dynamics in soil and estuarine sediment as a major factor controlling contaminants contribution to the aquatic environment: Review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, 2011.

PAULA FILHO, F. J. **Avaliação integrada da Bacia de drenagem do Rio Parnaíba através de fatores de emissão de cargas de nitrogênio e fósforo e índices de qualidade de águas. 2014.** 192 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

PAULA FILHO *et al.* Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaiba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 424-428, 2015:

PAULA FILHO *et al.* Assessment of heavy metals in sediments of the Parnaiba River Delta in the semi-arid coast of Brazil. **Environmental Earth Sciences**. 80. 10.1007/s12665-021-09456-2, 2021.

PEREIRA, SIMONE BAÍA; LIMA, WATERLOO NAPOLEÃO DE; EL-ROBRINI, MAAMAR. Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe. **Ciências Naturais**, Belém, v. 1, ed. 1, p. 167-179, 23 nov. 2005.

POTTER, I. C. *et al.* The concept of an estuary: A definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 87, n 3, 497- 500p. 2010.

PRITCHARD, D. W. (1967). What is an Estuary: Physical Viewpoint. In: Estuaries. G. H. Lauff (Ed.) **American Association for the Advancement of Science**, nº 83, Washington D. C.

RIJN, L. C. VAN. Unifiod Viow of Sodiment Transport by Currents and Waves. IV: Application of Morphodynamic Model. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 133, n. 7, p. 776-793, 2007.

SANTOS, E. S. et al. Origem da matéria orgânica sedimentar no delta-estuarino do Rio São Francisco, AL/SE - Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 37-48, 2013.

SANTOS, J. M. et al. Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe. **Revista Química Virtual**, Niterói-RJ, v. 7, ed. 6, p. 2139-2153, 4 jul. 2015.

SANTOS, Thays Thayanne Luz. **Distribuição e partição geoquímica de metais em sedimentos de estuários de macromaré, Maranhão, Brasil**. 2018. [116 folhas]. Dissertação(PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA) - Universidade Federal do Maranhão, [São Luís] .

SAVOYE et al. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 108, p. 16-28, 2012.

SMITH , F.S.G et al. Late Holocene evolution of the Parnaíba River Delta (Brazilian Equatorial Margin): Evidence of lobe switching process from mineralogical analysis and age dating on sediment cores. **Journal of South American Earth Sciences**, [s. l.], v. 112, ed. part1, 19 dez. 2021.

SOUZA, V.L.B. et al. Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. **Revista Brasileira de Ciências da Radiação** , 3 (1A). <https://doi.org/10.15392/bjrs.v3i1A.135>, 2015.

TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. rev. E ampl.. Porto Alegre: UFRGS - Departamento de Solos, 1995. 144p. (Boletim Técnico, 5).

WILLIAMS, N.; BLOCK, K. A. Spatial and vertical distribution of metals in sediment cores from Río Espíritu Santo estuary, Puerto Rico, United States. **HHS Public Access**, v. 8, n. 5, p. 583-592, 2016.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A Rapid and Precise Method for Routine Determination of Organic Carbon in Soil. **Communication in Soil Science and Plant Analyses**, 19, 1467-1476. 1988.