



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LETÍCIA PAULINO ALVES

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO DELTA DO RIO PARNAÍBA**

FORTALEZA
2022

LETÍCIA PAULINO ALVES

DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO DELTA DO RIO PARNAÍBA

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.

Orientadora: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientadora: Dra. Thays Thayanne Luz Santos.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A48d Alves, Letícia Paulino.
Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba /
Letícia Paulino Alves. – 2022.
48 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do
Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Rozane Valente Marins.
Coorientação: Prof. Dr. Thays Thyanne Luz Santos.
1. Contaminantes. 2. Partição Geoquímica. 3. Mobilidade. I. Título.

CDD 551.46

LETÍCIA PAULINO ALVES

DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO DELTA DO RIO PARNAÍBA

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: 15 / 12 / 2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rozane Valente Marins (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Moisés Fernandes Bezerra
Pesquisador do Programa Cientista Chefe do Ceará
Secretaria de Desenvolvimento Agrário/Pesca

MSc Isabelle Bezelga Caracas
Universidade Federal do Ceará

Aos meus pais, Elis e Alexandre, e irmãos,
Renato e Lucas, por todo apoio e incentivo
nessa longa jornada.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Rozane Marins pelo acolhimento e cuidado, por todo conhecimento compartilhado, oportunidades oferecidas e orientação deste trabalho.

À Dra. Thays Santos pela coorientação e por todo apoio que impulsionou a realização deste trabalho. Obrigada por todo carinho e companheirismo que fizeram cada hora de trabalho valerem a pena.

À banca examinadora pela disponibilização do seu tempo para avaliar e realizar observações para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos colegas e amigos que fazem parte do Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC), em especial Mariana, Wesley, Igor, Isabelle, Mariany e Raisal por tanto conhecimento e recordações compartilhadas.

Aos colegas e amigos de graduação que caminharam ao meu lado nessa jornada. Em especial à Camille Augusto, a quem gostaria de poder sempre compartilhar todas as minhas conquistas, não teria chegado até aqui sem o seu apoio e companheirismo.

À minha família, que nunca deixou de me apoiar. Aos meus pais, Elis e Alex, aos quais devo muitas coisas, sem o apoio de vocês nada disso teria se concretizado. Aos meus irmãos, Renato e Lucas, por compartilharem comigo tantos ensinamentos. À Sandrine, Eveline e Pedro por me acolherem como família. À Madu, Léo, Bibi e Lui por serem meu alento em tantos momentos.

À todos que fizeram parte desta conquista. Agradeço imensamente.

“O universo não parece nem benigno, nem hostil, mas meramente indiferente às preocupações de criaturas tão insignificantes como nós.”

Carl Sagan.

RESUMO

Os estuários são uma conexão entre o continente e a zona costeira, garantindo a manutenção das atividades ecológicas ao longo do corpo d'água, além de transportarem carreadores geoquímicos que podem estar associados a contaminantes. Nestes ambientes, os sedimentos são oriundos dos processos de erosão, lixiviação e depósitos de rochas e solos presentes na planície de inundação advindos da bacia de drenagem. O principal objetivo do presente trabalho é compreender a distribuição e mobilidade geoquímica dos metais (Cu, Zn, Cr e Fe) em sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba, um delta de mar aberto, sujeito a ondas e marés, e por abrigar importantes comunidades vegetais e animais. A coleta dos sedimentos foi distribuída em 6 pontos de amostragem ao longo do Delta do Rio Parnaíba. Foram determinadas as concentrações totais e a extração sequencial dos metais com quantificação por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS). O Índice de Geoacumulação (Igeo) foi aplicada para verificar concentrações anômalas e o Código de Avaliação de Risco (RAC) foi utilizado para classificar o nível de mobilidade desses contaminantes. Os resultados da concentração total média para o Cu foram de $13,39 \pm 6,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($0,28 - 19,44 \mu\text{g.g}^{-1}$), Zn de $46,38 \pm 22,96 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($1,11 - 68,81 \mu\text{g.g}^{-1}$), Cr igual a $20,13 \pm 4,78 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($10,57 - 25,46 \mu\text{g.g}^{-1}$) e Fe de $3,24 \pm 0,80 \%$ ($1,27 - 4,82 \%$). Para o fracionamento geoquímico foram observados que todos os metais estão associados majoritariamente à fração residual. A fração ligada à matéria orgânica é o principal carreador geoquímico para Cu, Cr e Fe, enquanto fração ligada aos óxidos de Fe e Mn apresentaram função de carreador geoquímico secundário para Zn e Cr. Em relação ao Igeo, o Zn apresentou maiores valores indicando nível moderadamente poluído. O RAC apresentou nenhum risco de mobilidade para Cr e Fe, e médio risco para P01 em Cu e P02, P04 e P05 em Zn, pode estar disponível em formas químicas que podem representar risco à saúde humana e para a biota aquática presente no Delta do Rio Parnaíba.

Palavras-chave: contaminantes; partição geoquímica; mobilidade.

ABSTRACT

Estuaries are a connection between the mainland and the coastal zone, ensuring the maintenance of ecological activities along the water body, in addition to transporting geochemical carriers that may be associated with contaminants. In these environments, the sediments come from the processes of erosion, leaching and deposits of rocks and soils present in the floodplain coming from the drainage basin. The main objective of the present work is to understand the distribution and geochemical mobility of metals (Cu, Zn, Cr and Fe) in superficial sediments of the Parnaíba River Delta, an open sea delta, characterized by its fluvial-marine dynamics and for harboring important plant communities and animals. The collection was carried out in December 2019 and distributed in 6 sampling points along the Parnaíba River Delta. Total concentrations and sequential extraction of metals were determined with quantification by Flame Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The Geoaccumulation Index (Igeo) was applied to verify anomalous concentrations and the Risk Assessment Code (RAC) was used to classify the level of mobility of these contaminants. The average total concentration results for Cu were $13,39 \pm 6,08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,28 - 19,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Zn of $46,38 \pm 22,96 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1,11 - 68,81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Cr equal to $20,13 \pm 4,78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10,57 - 25,46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and Fe of $3,24 \pm 0,80 \%$ ($1,27 - 4,82 \%$). For the geochemical fractionation, it was observed that all metals are mostly associated with the residual fraction, the fraction linked to organic matter has the main role to operate as a geochemical carrier for Cu, Cr and Fe, while the fraction linked to Fe and Mn oxides presented a function of secondary geochemical carrier for Zn, Cr and Fe. In relation to Igeo, Zn showed higher values indicating a moderately polluted level. RAC showed no mobility risk for Cr and Fe, and medium risk for P01 in Cu and P02, P04 and P05 in Zn, it may be available in chemical forms that may pose a risk to human health and for the aquatic biota present in the Parnaíba River Delta.

Keywords: contaminants; geochemical partition; mobility.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Figura 1 - Localização da Área de Estudo e pontos de amostragem | 22 |
| Figura 2 - Metodologia de extração sequencial adaptada de BELTRAN <i>et al.</i> (2010) | 26 |
| Figura 3 - Distribuição da concentração total de Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019) | 33 |
| Figura 4 - Fracionamento geoquímico dos metais Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019) | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Metodologia de Extração Sequencial proposta por TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979) | 18 |
| Tabela 2 - Procedimento BCR de Extração Sequencial | 18 |
| Tabela 3 - Extração Sequencial em trabalhos realizados no Brasil | 19 |
| Tabela 4 - Caracterização dos pontos de amostragem e suas coordenadas | 22 |
| Tabela 5 - Concentrações para curva de calibração, altura do queimador e comprimento de onda para Cu, Zn, Cr e Fe | 27 |
| Tabela 6 - Classificação do Índice de Geoacumulação (Igeo) | 29 |
| Tabela 7 - Classificação do Código de Avaliação de Risco (RAC) | 30 |
| Tabela 8 - Resultados da análise do material de referência NIST 1646^a e limites de detecção para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada | 31 |
| Tabela 9 - Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial de Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019) | 35 |
| Tabela 10 - Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) para Cu, Zn, Cr e Fe nos sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba (2019) | 39 |
| Tabela 11 - Valores do Código de Avaliação de Risco (RAC) para Cu, Zn, Cr e Fe nos sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba (2019) | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|
| AAS | Espectrometria de Absorção Atômica por Chama |
| APA | Área de Proteção Ambiental |
| BCR | Community Bureau of Reference |
| CODEVASF | Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| IEPS | Instituto de Estudos para Políticas de Saúde |
| LABOMAR | Instituto de Ciências do Mar |
| LBC | Laboratório de Biogeoquímica Costeira |
| LD | Limite de Detecção |
| LIT | Linhas de Instabilidade Tropical |
| LQ | Limite de Quantificação |
| MMA | Ministério do Meio Ambiente |
| MO | Matéria Orgânica |
| MON | Matéria Orgânica Natural |
| MPS | Material Particulado em Suspensão |
| ND | Não Detectável |
| NIST | National Institute of Standards & Technology |
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| RAC | Código de Avaliação de Risco |
| SEMAR | Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Piauí |
| UFC | Universidade Federal do Ceará |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| ZCIT | Zona de Convergência Intertropical |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| % | Porcentagem | NH ₄ COOH | Formiato de Amônio |
| °C | Grau | Ni | Níquel |
| Al | Alumínio | N _{tot} | Nitrogênio total |
| Ba | Bário | Pb | Chumbo |
| Cd | Cádmio | pH | Potencial Hidrogeniônico |
| CH ₃ COONa | Acetato de Sódio | Σ, σ | Sigma |
| CH ₃ COOH | Ácido Acético | W | Watts |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono | Zn | Zinco |
| C _{org} | Carbono orgânico | α | Alfa |
| Cr | Cromo | αFe ₂ O ₃ | Hematita |
| Cu | Cobre | αFeOOH | Goethita |
| Fe | Ferro | δ | Delta |
| g | Grama | δ ¹³ C | Assinatura isotópica |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogênio | μg.g ⁻¹ | Micrograma por grama |
| HCl | Ácido Clorídrico | μg.mL ⁻¹ | Micrograma por mililitro |
| HClO ₄ | Ácido Perclórico | μm | Micrometro |
| HF | Ácido Fluorídrico | | |
| Hg | Mercúrio | | |
| HNO ₃ | Ácido Nítrico | | |
| HOAc | Ácido Acético | | |
| km ² | Quilometro quadrado | | |
| m | Metro | | |
| Mg.L ⁻¹ | Miligrama por litro | | |
| MgCl ₂ | Cloreto de Magnésio | | |
| mL | Mililitro | | |
| mm | Milímetro | | |
| Mn | Manganês | | |
| NaOAc | Acetato de Sódio | | |
| NH ₂ OH-HCl | Cloridrato de Hidroxilamina | | |
| NH ₄ OAc | Acetato de Amônio | | |

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 Sedimentos estuarinos | 15 |
| 1.2 Metais em sedimentos | 15 |
| 1.3 Extração Sequencial | 17 |
| 2 HIPÓTESE | 19 |
| 3 OBJETIVO | 20 |
| 3.1 Objetivo Geral | 20 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 20 |
| 4 ÁREA DE ESTUDO | 20 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 5.1 Coleta | 24 |
| 5.2 Extração Pseudo-total | 25 |
| 5.3 Extração Sequencial | 25 |
| 5.4 Quantificação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS) | 27 |
| 5.5 Validação das metodologias aplicadas | 28 |
| 5.6 Determinação do Índice de Geoacumulação (Igeo) | 29 |
| 5.7 Classificação do Código de Avaliação de Risco (RAC) | 29 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 6.1 Validação da metodologia utilizada na determinação dos conteúdos de metais em sedimentos superficiais | 30 |
| 6.2 Concentração total dos metais nos sedimentos | 31 |
| 6.3 Fracionamento dos metais em sedimentos superficiais | 33 |
| 6.4 Índice de Geoacumulação (Igeo) e Código de Avaliação de Risco (RAC) | 38 |
| 7 CONCLUSÃO | 40 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sedimentos estuarinos

Os estuários são ambientes costeiros com ocorrência de diluição da água marinha pela água doce com livre conexão com o mar aberto. Os sistemas estuarinos são localizados no encontro entre mares e rios e apresentam variação do gradiente de salinidade por influência da maré (CAMERON & PRITCHARD, 1963). Os estuários são uma conexão entre o continente e a zona costeira, garantindo a manutenção das atividades ecológicas ao longo do corpo d'água, além de transportarem carreadores geoquímicos, que carregam contaminantes do continente para a zona costeira (LACERDA, 2010).

Os ambientes estuarinos possuem grande importância nos ciclos biogeoquímicos de vários elementos traços, que podem ser provenientes de origem naturais ou antrópicas. As atividades antrópicas podem alterar a qualidade ambiental a partir da disponibilidade de metais provenientes de atividades como agropecuária, atividades agrícolas e efluentes domésticos não tratados (PAULA FILHO *et al.*, 2021).

Nos estuários, os sedimentos podem ser, naturalmente, oriundos de processos de erosão, lixiviação e depósitos de rochas e solos da bacia de drenagem. A presença de metais nos sedimentos estuarinos é oriunda de fontes naturais ou antrópicas. Em geral, metais resultantes de fontes naturais estão associados ao intemperismo de rochas, deposição atmosférica e atividade vulcânica. As fontes antrópicas estão entrelaçadas a atividades como mineração, efluentes domésticos, atividades portuárias e/ou industriais, entre outras (AGUIAR, MARINS & ALMEIDA, 2007).

1.2 Metais em sedimentos

Os sedimentos registram grande importância na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos, devido a capacidade em acumular elementos-traços, e por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, visto que pode liberar espécies contaminantes (LIMA *et al.*, 2001; JESUS *et al.*, 2004).

Os metais necessitam monitoramento, pois são não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos (COTTA, REZENDE & PIOVANI, 2006). Justamente por não sofrerem degradação e persistirem no ambiente, os metais podem sofrer bioacumulação, e em alguns casos biomagnificação, concentrando-se nos componentes do ambiente e manifestando sua toxicidade. Segundo BAIRD (2002),

a presença de metais em sedimentos pode representar toxicidade aguda ou crônica para organismos bentônicos. Estudos pretéritos mostraram também que os efeitos da toxicidade dos metais podem reduzir ou eliminar espécies de importância comercial e ecológica nos corpos d'água, além de causar riscos à saúde humana (USEPA, 2001).

Nos sedimentos a concentração de metais-traços pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, sedimentação, natureza e tamanho das partículas e a presença e ausência de matéria orgânica e espécies complexantes (FERNANDEZ *et al.*, 1994; PERIN *et al.*, 1997).

A disponibilidade e mobilidade dos metais nos sedimentos estão diretamente relacionadas às formas físicas e químicas de retenção, que são controladas por reações químicas, processos físicos e biológicos que dependem das características dos sedimentos, pH, superfície específica, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica (CARVALHO, 2014).

O Cu é um metal que apresenta mobilidade média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido e muito baixa em ambientes de pH neutro a alcalino e redutor, sendo muito dependente do carbono orgânico e registrando estabilidade a pH entre 5 e 6 (MATOS *et al.*, 2008). O Cu liga-se primariamente à matéria orgânica, exceto caso este componente seja escasso no sedimento, e sua disponibilidade é influenciada pela presença de sulfetos que são um fator chave no controle de toxicidade de diversos metais (PADIAL, 2008).

O Zn registra mobilidade elevada sob condições de oxidação em meio ácido e mobilidade baixa em ambiente neutro e alcalino redutor, tendo como principais barreiras geoquímicas o pH e a adsorção por argila, por óxidos de Fe e Mn e pela matéria orgânica (REZENDE, 2009). Em sedimentos estuarinos com baixos teores de salinidade, o Zn pode ser mobilizado devido à degradação da matéria orgânica ou deslocamento por cálcio e magnésio. O Zn também pode sofrer floculação em zonas de alta turbidez e acumular em sedimentos anaeróbicos (KHAN *et al.*, 2014).

A mobilidade de Cr é muito baixa em todo o tipo de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos) e está diretamente relacionada ao seu estado de oxidação (MATOS *et al.*, 2008).

O Fe é um metal que apresenta mobilidade muito baixa em condições de oxidação e ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor, tendo como principais barreiras geoquímicas a oxidação, o aumento de pH, a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos de Fe (OLIVEIRA, CRUZ & QUEIROZ, 2009).

1.3 Extração Sequencial

Segundo BACON & DAVIDSON (2008), a partição geoquímica pode ser descrita como um procedimento que simula a mobilização e a retenção de metais nos sedimentos de ambientes naturais utilizando mudanças em tais ambientes, a exemplo do pH, potencial redox e a degradação da matéria orgânica. Os autores discorrem sobre a extração seletiva do metal, que ocorre em diferentes frações e utiliza reagentes específicos (eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes).

Uma das metodologias de extração sequencial em sedimentos foi sugerida por TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979) (Tabela 1), onde os elementos são extraídos em cinco frações diferentes (troçável, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de Fe e Mn, ligada a matéria orgânica e residual), os metais estudados pelos autores foram Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn. Com relação à primeira fração (troçável), os autores descreveram que a adsorção dos metais e mudanças na composição iônica da água são afetadas pelo processo de sorção-dessorção. Para a segunda fração (ligada a carbonatos), concentrações significativas de metais traço podem ser associadas com compostos de carbonatos presentes nos sedimentos. TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979) ainda afirmam que essa fração pode ser suscetível a mudanças de pH. Na terceira fração (ligada a óxidos de Fe e Mn), os óxidos de Fe e Mn ocorrem como nódulos, concreções, cimentos entre as partículas ou simplesmente como revestimento sobre as partículas. Estes óxidos são excelentes extratores de elementos traço e são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas. Na quarta fração (ligada a matéria orgânica), os metais podem estar ligados de várias formas à matéria orgânica oriunda de organismos vivos, detritos e revestimentos de partículas minerais. As propriedades de complexação e coagulação de matéria orgânica natural (ácidos húmicos e fúlvicos) são bem conhecidas, como fenômeno que favorece a bioacumulação de metais em determinados organismos vivos. Porém, em condições oxidantes a matéria orgânica pode ser degradada, o que leva a extração de metais traços solúveis. A quinta e última fração (residual), uma vez que as quatro primeiras frações foram extraídas, o sólido residual deve conter majoritariamente minerais primários e secundários que podem conter metais traços em sua estrutura cristalina (TESSIER, CAMPBELL & BISSON, 1979).

Tabela 1: Metodologia de Extração Sequencial proposta por TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979).

| Fração | Reagentes | Componentes extraído |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| (I) Trocável | MgCl ₂ 1 mol/L pH 7 | Íons trocáveis |
| (II) Ligada a carbonatos | NaOAc/HoAc 1 mol/L pH 5 | Carbonatos |
| (III) Ligada a óxidos de Fe e Mn | NH ₂ OH-HCl 0,04 mol/L em HOAc 25% pH 2 | Óxidos de Fe e Mn |
| (IV) Ligada a matéria orgânica | H ₂ O ₂ /HNO ₃ 30% pH 2 e NH ₄ OAc | Matéria orgânica |
| (V) Residual | HF e HClO ₄ | Metais ligados a minerais primários |

Fonte: Adaptado de TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979). Elaborado pelo autor.

A partir da metodologia proposta por TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979), diversos outros autores propuseram outros métodos de extração sequencial (SPOSITO, LUND & CHANG, 1982; MILLER & MCFEE, 1983; SHUMAN & HARGROVE, 1985; KERSTEN & FORSTEN, 1986; HIRNER, KRITSOTAKIS, & TOBSCHALL, 1990). Visando padronizar o método, em 1993, o European Standards, Measurements and Testing Programme introduziu o primeiro procedimento padrão de extração sequencial (BCR) para investigação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos (URE *et al.*, 1993). O método BCR propõe uma modificação na metodologia de TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979), utilizando baixos valores de pH, uma alta proporção sólido/líquido e tempos de extração altos com o intuito de minimizar a reabsorção e coprecipitação dos metais à fração sólida (OLIVEIRA & MARINS, 2011). O BCR extrai 4 frações (Tabela 2), diferentemente do método de TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979).

Tabela 2: Procedimento BCR de Extração Sequencial.

| Fração | Reagentes | Componentes extraídos |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| (I) Solúvel em ácido | HOAc 0,11 mol/L | Íons trocáveis e carbonatos |
| (II) Redutível | NH ₂ OH-HCl 0,5 mol/L ajustado a pH 2 com HNO ₃ | Óxidos de Fe e Mn |
| (III) Oxidável | H ₂ O ₂ 8,8 mol/L extraído com NH ₄ OAc 1 mol/L pH (HNO ₃) | Sulfetos/Matéria orgânica |
| (IV) Residual | HNO ₃ /HF | Metais ligados a minerais primários |

Fonte: Adaptado de FERREIRA (2012).

As metodologias de extração sequencial foram amplamente utilizadas no Brasil para fracionamento geoquímico, como os exemplos apresentados na Tabela 3. Entretanto, outros métodos foram desenvolvidos a partir de TESSIER, CAMPBELL & BISSON (1979), a exemplo o método de BELTRAN *et al.* (2010), que também extrai cinco frações (trocável, ligada aos carbonatos, ligada aos óxidos de Fe e Mn, ligada à matéria orgânica e residual).

A metodologia aplicada para o presente trabalho foi adaptada de BELTRAN *et al.* (2010) que também estudaram os metais Cu, Zn, Cr e Fe, metais de interesse deste trabalho, e foi utilizada devido as frações que poderiam ser extraídas.

Tabela 3: Extração Sequencial em trabalhos realizados no Brasil.

| Autor | Método | Elementos |
|------------------------------|---------------|-----------------------------|
| CORINGA <i>et al.</i> (2015) | TESSIER e BCR | Al, Fe, Mn, Zn, Cu e Ni |
| FERREIRA (2012) | BCR | Fe, Mn, Zn, Cu e Ni |
| PASSOS <i>et al.</i> (2011) | BCR | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn |
| PORTO <i>et al.</i> (2014) | TESSIER e BCR | Cu, Cd, Pb, Ni, Mn, Zn e Cr |
| REIS <i>et al.</i> (2020) | BCR 701 | Ba, Cu, Fe, Mn e Zn |
| RIOS (2018) | BELTRAN | Ba, Al, Cu e Zn |
| SILVA (2009) | BCR | Cd, Pb, Cu, Cr, Zn |

Fonte: Elaborado pelo autor.

2 HIPÓTESE

Analisar a concentração total de metais é um aspecto fundamental para a avaliação da qualidade do sedimento. Entretanto, o fracionamento geoquímico de metais é de grande importância, pois as formas químicas afetam a mobilidade, a capacidade de transporte e o comportamento químico. O método de extração sequencial foi proposto para avaliar a força da associação entre os metais e sedimentos (WANG *et al.*, 2015).

Trabalhos anteriores encontraram valores anômalos (SANTOS, 2022; PAULA FILHO *et al.*, 2019) do conteúdo de metais-traços em sedimentos do Delta do Rio Parnaíba. Portanto, espera-se que os metais podem estar associados às frações mais lábeis do sedimento, influenciando na sua mobilidade para a água e possivelmente disponibilidade para mobilização e incorporação para diferentes porções do ecossistema estuarino localizado na região Equatorial do Brasil.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo compreender a distribuição e classificar o nível de mobilidade geoquímica dos metais (Cu, Zn, Cr e Fe) em sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba.

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações totais dos metais Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cromo (Cr) e Ferro (Fe) em sedimentos superficiais em diferentes pontos do Estuário do Delta do Rio Parnaíba.
- Determinar o fracionamento geoquímico dos metais nos sedimentos ao longo do Estuário do Delta do Rio Parnaíba.
- Avaliar o nível de contaminação dos metais nos sedimentos superficiais com base no Índice de Geoacumulação (Igeo).
- Classificar a mobilidade dos metais traços nos sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba com base no Código de Avaliação de Risco (RAC).

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está integralmente inserida na região Nordeste do Brasil, localizando-se entre as coordenadas 02°21'S e 11°06'S de latitude e 47°21'W e 39°44'W de longitude (CODEVASF, 2006). A bacia hidrográfica do Parnaíba possui área correspondente a 333,441 km² dividida entre os estados do Piauí, Maranhão e Ceará, com maior porcentagem de sua área registrada no Piauí (75,6% da área total) (CODEVASF, 2006).

O Rio Parnaíba possui extensão total de 1.485 km², sendo um divisor natural entre os estados do Piauí e do Maranhão, e é caracterizado por ser perene ao longo da maioria de seus trechos (PAULA FILHO, 2014). Por possuir características hidrológicas distintas, é dividido em três unidades de teor hidrográfico: Alto Parnaíba, Médio Parnaíba e Baixo Parnaíba, a região deltaica está inserida na última mencionada. O Baixo Parnaíba possui comprimento de 380 km e área de drenagem de 42.810 km², passando por savanas, caatingas e biomas costeiros marinhos (MMA, 2006).

Em relação à climatologia, a bacia do Parnaíba apresenta características fisiográficas de uma zona de transição, visto que a região se localiza em áreas do Nordeste Setentrional, Nordeste Meridional e do Meio Norte, registrando cinco tipos de climas bem definidos e regime pluviométrico heterogêneo (PAULA FILHO, 2014). A precipitação média anual é de 1.100 mm.ano⁻¹, com uma taxa de evapotranspiração de 1.517 mm.ano⁻¹ e uma temperatura média anual de 27 °C (PAULA FILHO, 2014; BORGES, 2017). Na região do Baixo Parnaíba o período chuvoso ocorre principalmente entre janeiro e abril (PAULA FILHO, 2014).

Seguindo a classificação climática de Köppen-Geiger, as regiões da bacia do Parnaíba (Alto, Médio e Baixo Parnaíba) apresentam três diferentes classes (MMA, 2006). Para a região do Delta do Parnaíba (região litorânea da bacia do Parnaíba), o clima é o megatérmico chuvoso (variação de AW'), caracterizado por ser úmido e quente, com período chuvoso ocorrendo entre os meses de fevereiro e maio e menores temperaturas registradas nos meses de março e abril (PAULA FILHO, 2014).

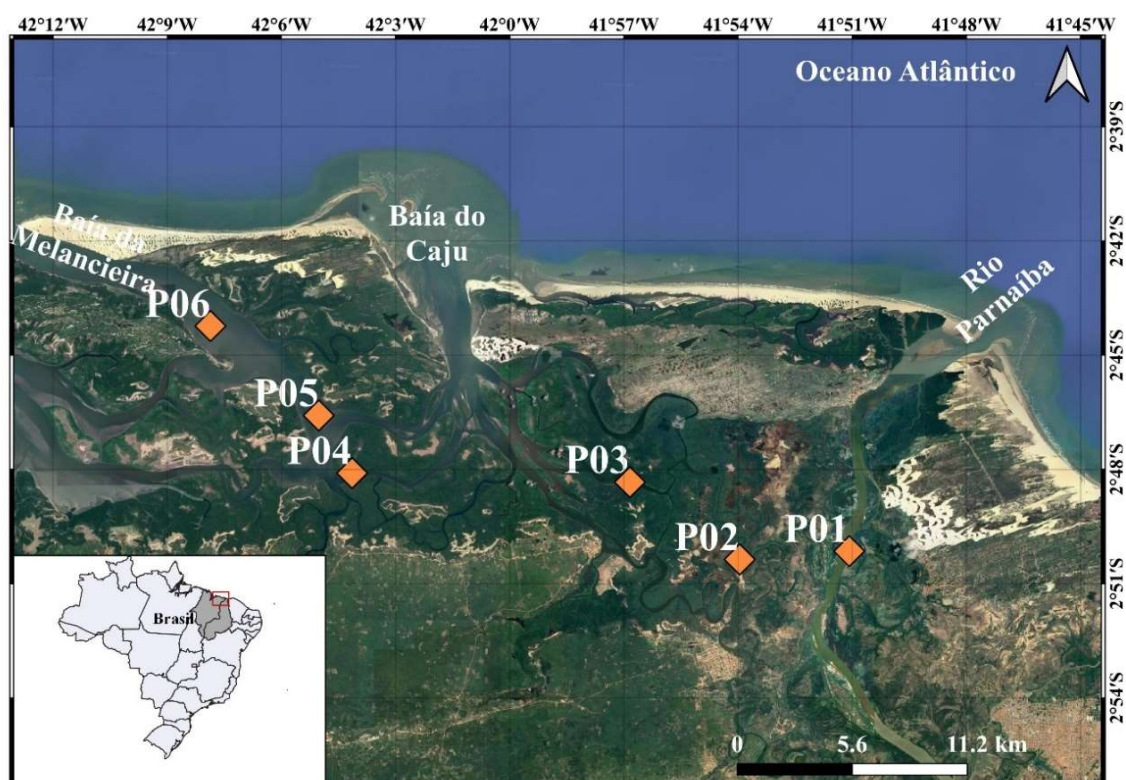
Os eventos climáticos que influenciam a precipitação no Delta do Parnaíba são a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e as Linhas de Instabilidade Tropical (LIT) provenientes do leste da Amazônia. Os fenômenos intermitentes, a exemplo do “El Niño” e “La Niña”, possuem importante efeito sobre a vazão dos rios no Nordeste do Brasil (MMA, 2006).

A respeito dos aspectos geológicos e geomorfológicos, a região da bacia do Parnaíba está inserida em duas unidades estruturais, sendo estas o escudo cristalino (correspondente a 15% da região) e a Bacia Sedimentar do Parnaíba (85% da região), caracterizando-se por sedimentos de cobertura Cenozóico (areias e argilas), Rochas Sedimentares do Mesozóico e Paleozóico (arenitos e argilitos) e Rochas Pré-Cambrianas (gnaiesses, granitos e migmatitos) (PAULA FILHO, 2014). As classes predominantes de solos na parte litorânea da bacia (Delta do Parnaíba) são os Latossolos Amarelos, Plintossolos, Neossolos Quartzarênicos Marinheiros, Solonchak, Planossolos e Dunas (EMBRAPA, 1986; BRASIL, 2001; PAULA FILHO, 2014).

O Delta do Rio Parnaíba é o maior e único delta de mar aberto das Américas, caracterizado por sua dinâmica flúviomarinha e por abrigar importantes comunidades vegetais e animais (PAULA FILHO, 2014). É formado por cinco barras que deságuam no Oceano Atlântico, sendo quatro destas localizadas no estado do Maranhão (Tutóia, Melancieira, Caju e Canárias) e uma no estado do Piauí (Igaracu), possuindo águas salobras (ARIDAS, 1995; BRASIL, 2001; MMA, 2006).

Na Figura 1 pode-se observar a disposição do Delta do Parnaíba e a proximidades do canal principal (P01), canais de mangue (P02 e P03) e a região de baías (P04, P05 e P06) em relação aos pontos de coleta, suas coordenadas podem ser conferidas na Tabela 4. A divisão geográfica dos pontos foi baseada no trabalho de SANTOS (2022) e determinada por análises estatísticas com os dados físico-químicos da água superficial da região durante a estação seca.

Figura 1: Localização da Área de Estudo e pontos de amostragem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4: Localização dos pontos de amostragem e suas coordenadas.

| Localização | Pontos | Latitude | Longitude |
|-----------------|--------|-------------|---------------|
| Rio Principal | P01 | 2°50.145'S | 41°51.081'W |
| Canal de Mangue | P02 | 2°50.3618'S | 41° 53.9584'W |
| Canal de Mangue | P03 | 2°48.3330'S | 41°56.8433'W |
| Área das baías | P04 | 2°46.0590'S | 41°59.8672'W |
| Área das baías | P05 | 2°46.5830'S | 42°05.017'W |
| Área das baías | P06 | 2° 44.234'S | 42° 7.864'W |

Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização dos pontos P01, P02, P03, P04, P05 e P06 descrita por SANTOS (2022), especifica as condições hidrodinâmicas e os parâmetros físico-químicos para a região durante a coleta. A maré variou com altura mínima de 0,1 m e máxima de 3,2 m. Em maioria, os pontos foram coletados em maré de enchente, com exceção dos pontos P02 e P06, que foram coletados em maré vazante. A temperatura média foi de $29,4 \pm 0,3$ °C, com mínima de 29 °C, no P06, e máxima de 29,9 °C, no P03. O material particulado em suspensão (MPS) apresentou média de $33,43 \pm 11,01$ mg.L⁻¹. Para dados de pH, os pontos apresentaram valores homogêneos, com média de $7,57 \pm 0,44$. A salinidade registrada nos pontos próximos à Baía da Melancieira (P04, P05 e P06) foram superiores aos demais pontos. Por fim, o oxigênio dissolvido (OD) apresentou-se homogêneo ao longo dos pontos, com taxa mínima de 4,01 mg.L⁻¹ no P02 e máxima de 6,05 mg.L⁻¹ no ponto P01.

Os deltas são geralmente associados a rios com grande descarga fluvial aportando em bacias receptoras, onde as ondas e marés não são fortes o suficiente para dispersar totalmente os sedimentos que chegam (MMA, 2006). O Delta do Parnaíba registra planícies fluviomarinhas extensas, mas reconhecido como um delta influenciado por ondas e marés (SMITH *et al.*, 2021), com um perfil batimétrico reduzido, com a formação de bancos de areias resultantes de processos de acumulação de materiais terrígenos e um regime de micro a mesomaré, possuindo extensas áreas de mangues, além das restingas e das dunas (ARIDAS, 1995; BRASIL, 2001; MMA, 2006; SEMAR, 2010).

Próximo à foz de canais e baías do delta podem ser observados campos de dunas. Segundo a Resolução CONAMA 303/2002, as dunas são uma unidade geomorfológica com elevação do terreno de constituição predominante arenosa, com aparência de morro ou colina, resultante da ação dos ventos, situada no litoral ou no interior do continente, podendo estar recoberta, ou não, por vegetação. As dunas móveis da região do Delta do Rio do Parnaíba representam cerca de 9.642 hectares, com formação recente, sem cobertura vegetal ou com gramíneas não-persistentes. As dunas fixas possuem formação mais antiga com presença de cobertura vegetal arbustiva e herbácea, representam cerca de 172,71 hectares (SILVA, 2020).

Os manguezais são o ecossistema mais expressivo presente no Delta do Rio Parnaíba, e são reconhecidos por proporcionarem refúgio de diversas espécies aquáticas, abrangendo uma grande área de alimentação, reprodução e abrigo, além de contribuir para a produtividade do ambiente marinho (MMA, 2006). São ecossistemas costeiros tropicais característicos por possuir solo rico em matéria orgânica e fauna e flora com adaptação

para área inundada com influência da maré, elevada salinidade e condições anóxicas (FIRME, 2003). Segundo LACERDA (2002), o manguezal é um sistema costeiro na zona de transição entre rios e mares, com importante papel na diversidade biológica e caracterizado pela sua alta produção de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes, o que garante a reprodução e desenvolvimento de espécies marinhas.

Os manguezais possuem relação direta com a entrada de matéria orgânica natural (MON) para a bacia de drenagem estuarina. Ainda, por causa das características hidrodinâmicas e pela decomposição no ambiente subóxico dos mangues, os manguezais são vistos como um dos maiores sumidouros de carbono dentre os ecossistemas terrestres, representando um ambiente de importante papel na mitigação do aquecimento global (DONATO *et al.*, 2011). A vegetação de mangue barra o vento prendendo sedimento entre suas raízes e absorve energia das correntes de maré (GERLING *et al.*, 2016).

O Delta do Parnaíba é considerado um complexo e importante ecossistema (MMA, 2006). Com o intuito de minimizar os impactos antrópicos ocasionados pela pressão urbana na região, foi criada em 1996 a Área de Proteção Ambiental (APA) do Delta do Rio Parnaíba, abrangendo os estados do Ceará, Piauí e Maranhão e 25% das águas jurisdicionais do delta, englobando a área de manguezal, restingas, mata ciliar e a vegetação sobre dunas (IBAMA/IEPS, 1998). Em 2000, foi criada a Reserva Extrativista Marinha sobreposta à APA do Delta do Parnaíba (MATTOS & IRVING, 2003).

Segundo BORGES (2017), a bacia do Parnaíba conta com 10% do uso da terra para pastagens, 8% para áreas de agricultura, 48% são áreas florestais não cultivadas, 16% são áreas de conservação, 1% são áreas urbanas e 17% são os corpos de água, solos expostos, dunas e mangues, sendo as principais atividades econômicas desenvolvidas na região a agricultura de terra seca, criação de bovinos, caprinos e camarões. Ainda segundo a autora, na região do Delta do Parnaíba, as atividades exploratórias mais desenvolvidas são o ecoturismo e o transporte marítimo de cargas, a pesca extrativa de camarão, pesca artesanal, a captura de caranguejos, a agricultura de subsistência e a criação de gado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta

A campanha de coleta foi realizada em dezembro de 2019 distribuída em 6 estações (Figura 1) ao longo do Delta do Rio Parnaíba. As amostras de sedimento superficial foram coletadas na margem permanentemente inundada com o auxílio de uma draga de carbono

e manuseadas com espátulas de plástico para transferência para sacos plásticos etiquetados. As amostras foram armazenadas a 4°C no escuro antes do processamento posterior. No laboratório, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60 °C, para evitar a volatilização dos elementos traço, posteriormente, as amostras foram peneiradas em um conjunto de peneira de malha para retirar a granulometria do tamanho >2mm para realizar a determinação dos metais na extração pseudo-total e sequencial em seguida.

5.2 Extração Pseudo-total

Para a extração pseudo-total dos metais no sedimento foi adotado a metodologia descrita por AGUIAR, MARINS & ALMEIDA (2007). Inicialmente, foram pesados aproximadamente 1,0 g das amostras de sedimento da fração total, previamente seco e macerado, em tubos de teflon para digestão em micro-ondas. A balança analítica utilizada possui precisão de $\pm 0,0001$ (modelo ATY224 da SHIMADZU). Todas as amostras foram pesadas em duplicatas. Nos tubos de teflon contendo as amostras foram adicionados 20 mL de solução aqua-régia a 100% (HCl: HNO₃, 3:1). Os tubos foram fechados e transportados para o digestor de amostras via micro-ondas (modelo Mars Xpress Technology Inside da CEM Corporation), com temperatura máxima de 175°C, após três etapas: I- pré-aquecimento do micro-ondas por 10 minutos em uma potência de 1600W; II- aquecimento por 20 minutos em uma potência de 1600W; e III- resfriamento por 10 minutos.

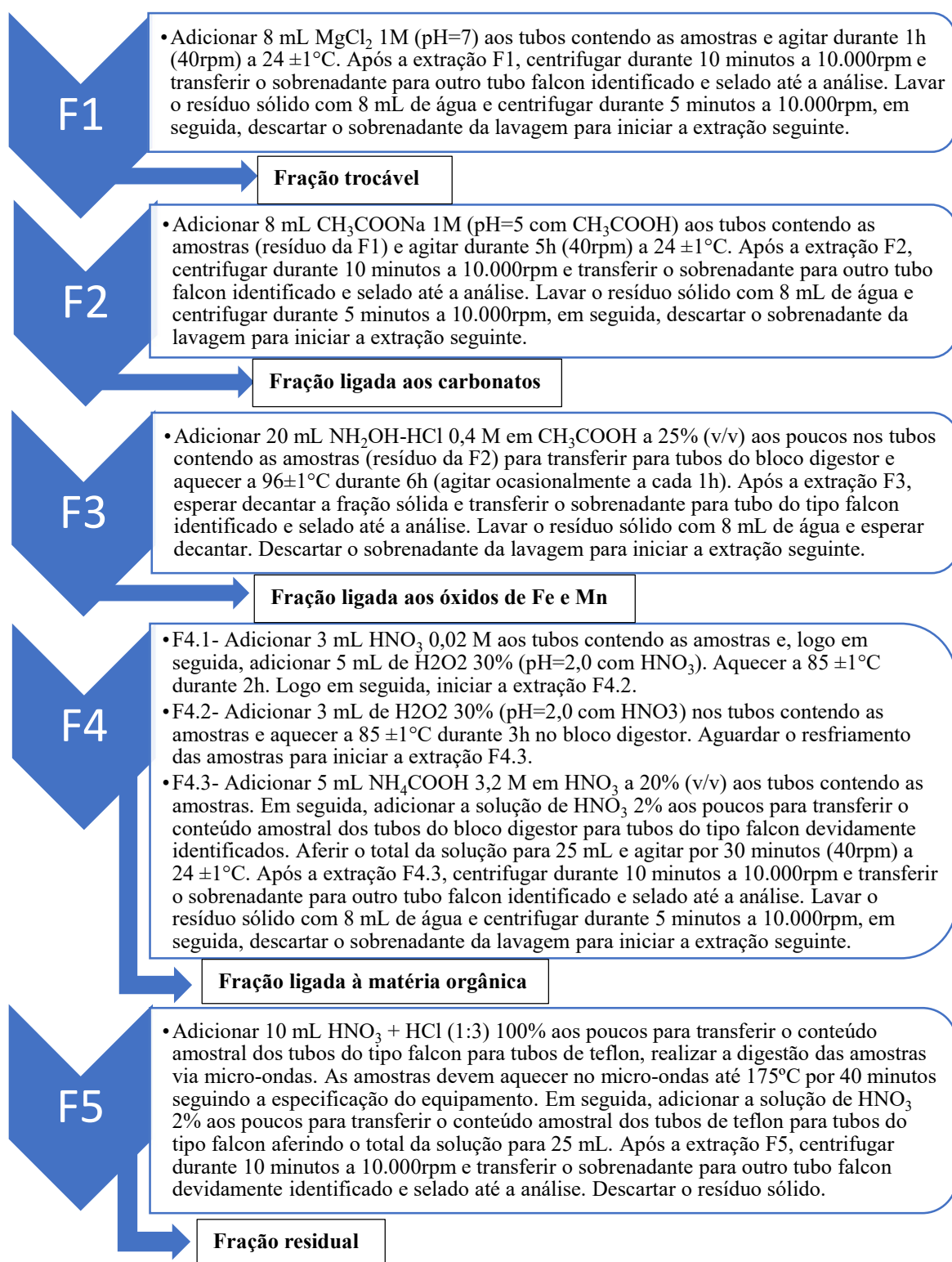
Em seguida, os extratos foram transferidos para tubos do tipo falcon devidamente identificados para cada amostra. Durante a transferência do material, os tubos foram lavados com solução de HNO₃ a 0,2% para transferência total do conteúdo da digestão. O volume do extrato em cada tubo falcon foi aferido, quando necessário, para 20 mL após a transferência total do extrato. As amostras foram reservadas para posteriormente realizar a determinação dos metais.

5.3 Extração Sequencial

O método de extração sequencial utilizado para a partição geoquímica de metais nos sedimentos foi adaptado de BELTRAN *et al.* (2010).

Foram pesadas 2,5 g de cada amostra de sedimento da fração total, previamente seco e macerado, em duplicata e transferido para tubos do tipo falcon, e em seguida iniciada a adição de reagentes para as extrações (Figura 2).

Figura 2: Metodologia de extração sequencial adaptada de BELTRAN *et al.* (2010).



Fonte: Adaptado de BELTRAN *et al.* (2010). Elaborado pelo autor.

5.4 Quantificação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS)

A quantificação da concentração dos metais (Cu, Zn, Cr e Fe) foram obtidas por meio de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS) (modelo AA-7000 da SHIMADZU). Para a leitura dos metais de interesse utilizou-se chama de baixa temperatura (temperatura máxima de 2250°C) resultante da mistura de gás acetileno e ar. O equipamento foi anteriormente calibrado com as soluções padrões dos metais Cr, Cu, Fe e Zn em HNO₃ a 0,2% de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 5, a altura do queimador e o comprimento de onda foram ajustados e averiguados para cada um dos metais de interesse.

Tabela 5: Concentrações para curva de calibração, altura do queimador e comprimento de onda para Cu, Zn, Cr e Fe.

| Elemento | Altura do queimador (mm) | Concentrações da curva de calibração (mg.L ⁻¹) | | | | | | | Comprimento de onda (nm) |
|-----------|--------------------------|------------------------------------------------------------|------|-----|-----|-----|---|---|--------------------------|
| Cu | 7.0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 | | 324,8 |
| Zn | 7.0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 1 | 2 | 213,9 |
| Cr | 9.0 | 0,01 | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 | | | 357,9 |
| Fe | 9.0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | | 248,3 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das absorbâncias identificadas pela leitura dos extratos em AAS, foram calculadas as concentrações finais dos metais das amostras de sedimento e corrigidas por fatores de diluição (Equação 1). Tolerando os resultados das concentrações dos metais com coeficiente de variação menor que 10%, sendo os valores superiores descartados e repetidas as análises.

$$Me (\mu\text{g.g}^{-1}) = \frac{C \times V \times f}{m}$$

Equação 1.

Onde:

C (μg.mL⁻¹)= Concentração obtida a partir da curva de calibração

V (mL)= Volume total do extrato

f= Fator de diluição do extrato

m (g)= Massa da amostra

O limite de detecção do equipamento (Equação 2) foi calculado por meio da multiplicação do valor estimado do desvio padrão entre os eixos x e y na reta da curva de

calibração e o fator três (relacionado ao nível de confiança) dividido pela sensibilidade da reta de regressão obtida da curva de calibração (coeficiente angular da reta) (MILLER; MILLER, 2010).

$$LD_{Equipamento} = \frac{s \times 3}{S}$$

Equação 2.

Onde:

s= Desvio Padrão estimado entre os eixos x e y da curva de calibração

S= Coeficiente angular da reta

3= é a constante correspondente ao nível de confiança de 98%

O limite de quantificação da metodologia foi determinado a partir do desvio padrão de sete determinações dos respectivos brancos (σ) de análise, através da equação abaixo, onde 3,14 é o valor t de Student para n =7 (APHA, 1995).

$$LQ = \sigma \times 3,14$$

Equação 3.

5.5 Validação das metodologias aplicadas

A recuperação (Equação 4) foi calculada para cada metal de interesse para testar a confiabilidade do método analítico, utilizando material de referência certificado (NIST-1646^a – Padrão de sedimento estuarino).

$$Rec(\%) = \left(\frac{CM}{X \pm \sigma} \right) \times 100$$

Equação 4.

Onde:

CM ($\mu\text{g.g}^{-1}$)= Concentração do metal identificado após a digestão pseudo-total do NIST-1646^a.

X ($\mu\text{g.g}^{-1}$)= Valor médio certificado ou referenciado do NIST-1646^a.

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

A recuperação da extração sequencial foi testada pela comparação das concentrações obtidas na extração pseudo-total e a soma das concentrações das frações obtidas em cada etapa da extração sequencial (Equação 5).

$$Rec(\%) = \left(\frac{CM_{ext.seq.}}{CM_{total}} \right) \times 100$$

Equação 5.

Onde:

$CM_{\text{ext.seq.}} (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ = Somatório das frações da extração sequencial por ponto (F1+F2+F3+F4+F5).

$CM_{\text{total}} (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ = Concentração do metal da extração pseudo-total com aqua-régia 100%

5.6 Determinação do Índice de Geoacumulação (Igeo)

Para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos utilizou-se a determinação do índice de geoacumulação (Igeo). Para caracterizar o nível de poluição no sedimento, os valores do índice de geoacumulação (Igeo) foram calculados utilizando a Equação 6 (MULLER, 1969 apud DUNG *et al.*, 2013).

$$Igeo = \text{Log}_2\left(\frac{Cn}{1,5 \cdot Bn}\right)$$

Equação 6.

Onde:

Cn = Concentração do metal no sedimento.

Bn = Valor de background geoquímico do metal.

1,5= Fator de compensação para possíveis flutuações nos valores do background.

Os valores utilizados como background geoquímico para os metais de interesse foram os valores especificados por PAULA FILHO *et al.* (2015). Os valores de Igeo são classificados de acordo com a tabela abaixo (Tabela 6):

Tabela 6: Classificação do Índice de Geoacumulação (Igeo)

| Igeo | Nível |
|-------|------------------------------------|
| < 0 | Não poluído |
| 0 - 1 | Pouco poluído |
| 1 - 2 | Moderadamente poluído |
| 2 - 3 | Moderadamente a fortemente poluído |
| 3 - 4 | Fortemente poluído |
| 4 - 5 | Fortemente a Extremamente poluído |
| > 5 | Extremamente poluído |

Fonte: DUNG *et al.*, 2013.

5.7 Classificação do Código de Avaliação de Risco (RAC)

O índice de avaliação de risco é obtido calculando a porcentagem de fração trocável e ligada aos carbonatos no sedimento. O código indica o nível de mobilidade do metal

presente no sedimento. O índice foi definido utilizando a Equação 7 (PERIN *et al.*, 1985 apud PEJMAN *et al.*, 2017):

$$RAC(\%) = \left(\frac{F1+F2}{MT} \right) * 100$$

Equação 7.

Onde:

F1+F2= A soma das concentrações do metal em frações trocável e ligada aos carbonatos, respectivamente.

MT= Concentração total do metal ou soma dos teores metálicos em cinco frações.

O nível de risco do RAC pode ser classificado de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Classificação do Código de Avaliação de Risco (RAC).

| RAC (%) | Nível |
|---------|------------|
| < 1 | Nenhum |
| 1 a 10 | Baixo |
| 11 a 30 | Médio |
| 31 a 50 | Alto |
| > 50 | Muito Alto |

Fonte: PEJMAN *et al.*, 2017. Elaborado pelo autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Validação da metodologia utilizada na determinação dos conteúdos de metais em sedimentos superficiais.

Os limites de detecção para os diferentes metais variaram de 0,03 µg.mL⁻¹ para o Zn a 0,06 µg.mL⁻¹ para o Fe, mostrando alta sensibilidade analítica do equipamento de absorção atômica para a realização das análises. O valor obtido nas diferentes determinações, abaixo dos limites de detecção para os diferentes metais, foi considerado não detectável.

Os resultados obtidos para a validação do método, a partir do material padrão de referência de sedimentos estuarinos NIST 1646^a, e os valores certificados estão listados na Tabela 8. As recuperações para os metais de interesse a partir da digestão pseudo-total apresentaram resultados satisfatórios, variando de 74,97 a 103,46%.

Tabela 8: Resultados da análise do material de referência NIST 1646^a e recuperação para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada.

| Material Padrão de Referência | Metal | n | Valor Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Valor Obtido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Recuperação (%) |
|-------------------------------|-------|---|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|
| Nist 1646 ^a | Cu | 3 | 10,01 \pm 0,34 | 9,53 \pm 0,06 | 98,50 |
| | Zn | 3 | 48,9 \pm 1,6 | 48,94 \pm 0,39 | 103,46 |
| | Cr | 3 | 40,9 \pm 1,9 | 29,24 \pm 0,59 | 74,97 |
| | Fe | 3 | 2,008 \pm 0,039% | 1,83 \pm 0,02% | 93,11 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 Concentração total dos metais nos sedimentos.

O limite de quantificação para a determinação dos teores totais dos metais variou entre 0,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para o Cr e 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para o Fe, mostrando alta sensibilidade analítica da metodologia empregada.

A distribuição das concentrações totais de Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais nos diferentes pontos de coletas pode ser observada na Figura 3. As concentrações totais obtidas variaram entre os pontos de coleta, o P01 apresentou os menores resultados de concentração total para todos os metais de estudo deste trabalho.

Os resultados da concentração total média para o Cu foi de 13,39 \pm 6,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (0,28 – 19,44 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Os pontos localizados em canais de mangue (P02 e P03) não apresentaram similaridade entre si, enquanto os localizados na região de baías (P04, P05 e P06) aparentam representar um gradiente nas concentrações do metal, podendo estar associado à granulometria. MARCOVECCHIO & FERRER (2005) quantificaram os teores de alguns metais em fração <63 μm , incluindo Cu, Zn e Fe no Estuário de Bahía Blanca (Argentina) e observaram uma distribuição semelhante com os valores de concentração mais baixos na área mais externa do estuário e mais altos no interior.

De acordo com os fatores de emissões determinados por PAULA FILHO *et al.* (2014), Cu é de origem predominante não natural resultante das atividades de pecuária e agrícolas, devido ao uso de fertilizantes e fungicidas durante a produção. Os valores de Cu no Delta do Parnaíba apresentaram majoritariamente teores superiores aos de sedimentos na Área de Proteção Ambiental do Rio Pacoti (0,40 – 2,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, na fração <63 μm) (SOUZA & SILVA, 2016) No Estuário do Rio Jaguaribe as concentrações totais observadas para Cu variaram de 3,6 a 24,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (TORRES, 2009), possivelmente por ser um estuário com mais atividades antropogênicas desenvolvidas ao longo da bacia de drenagem, como carcinicultura e agricultura.

A concentração total média do Zn obtida foi de $46,38 \pm 22,96 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($1,11 - 68,81 \mu\text{g.g}^{-1}$). A concentração total nos pontos localizados em área de baías (P04, P05 e P06) para Zn apresentaram valores próximos entre si.

De acordo com PAULA FILHO *et al.* (2014), a principal fonte de Zn para a região é proveniente de origem antrópica associado às atividades agrícola e agropecuária, seguido pela erosão dos planossolos e plintossolos característicos da geologia da região que representa 48% das emissões naturais. Os valores de Zn no Delta do Rio Parnaíba apresentaram concentrações majoritariamente superiores às do Rio Pacoti ($1,61 - 4,82 \mu\text{g.g}^{-1}$) determinados por SOUZA & SILVA (2016) em sedimentos da fração $<63\mu\text{m}$. Valores na mesma ordem de grandeza foram encontrados em dois estuários tropicais do Nordeste brasileiro, na Baía de São Marcos e no Estuário do Rio Anil (Maranhão), com concentrações variando de 3,0 a $74,14 \mu\text{g.g}^{-1}$, valores obtidos para sedimentos de mesma fração deste trabalho ($<2\text{mm}$) (SANTOS, MARINS & DIAS, 2019).

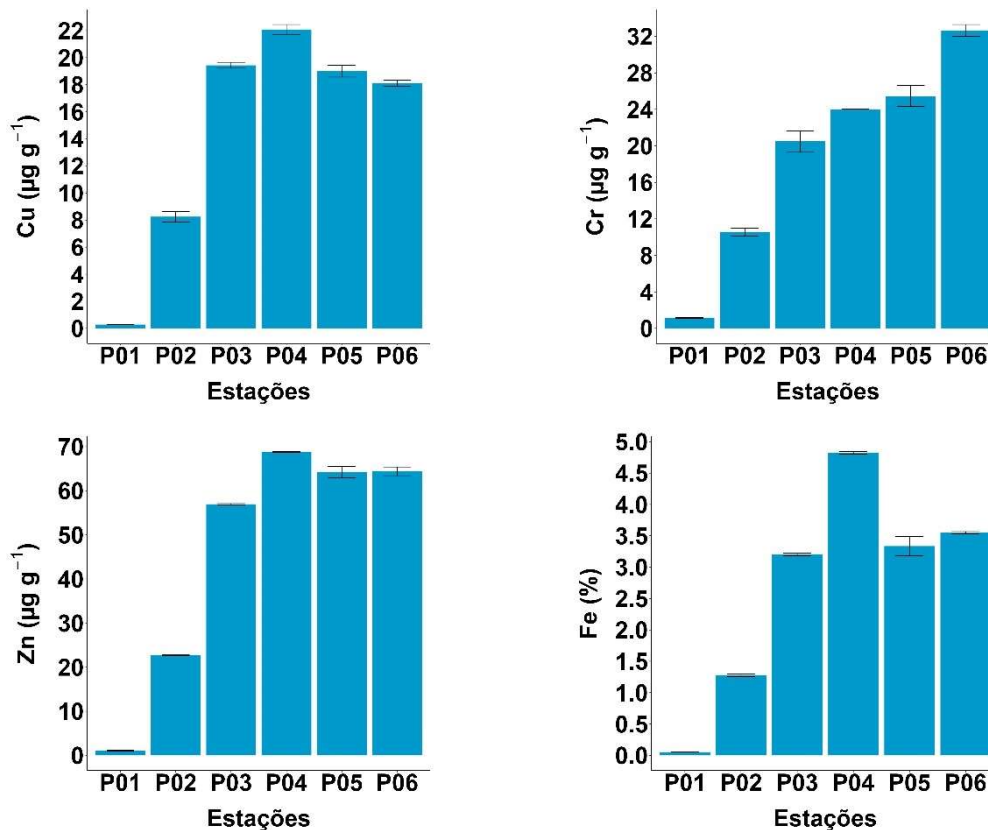
O Cr obteve concentração total média de $20,13 \pm 4,78 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($10,57 - 25,46 \mu\text{g.g}^{-1}$). Entre os pontos da região das baías, P04, P05 e P06, a concentração total apresentou uma distribuição decrescente em direção ao ponto mais externo próximo a baía da Melancieira.

De acordo com PAULA FILHO *et al.* (2014), a principal fonte de Cr na região é proveniente de origem natural da erosão da bacia de drenagem seguido por fontes não naturais como os escoamentos urbanos e a disposição inadequada de resíduos sólido. As concentrações totais de Cr no Rio Parnaíba apresentaram valores inferiores aos encontrados na Baía de São José (MA), um ambiente pouco urbanizado, onde os teores variaram de 14,91 a $59,63 \mu\text{g.g}^{-1}$ para sedimentos na fração $<63\mu\text{m}$ (AZEVEDO, 2019). Essa diferença nas concentrações de Cr entre os ambientes é muito provavelmente devida as diferentes frações granulométricas utilizadas nas digestões, cujo autor utilizou a fração $<63\mu\text{m}$ que possui maior capacidade de adsorção de metais (CHEN *et al.*, 2017), enquanto nesse trabalho utilizou-se a $<2\text{mm}$.

Os resultados obtidos para o Fe apresentaram concentração total média de $3,24 \pm 0,80\%$ ($1,27 - 4,82\%$). O ponto de concentração total mínima foi referente ao P01 e o de concentração total máxima P04. As concentrações Fe estão fortemente relacionadas com a predominância de Latossolos na Bacia do Rio Parnaíba, que apresentam acúmulo de óxidos insolúveis de Fe e Al, sendo os mais frequentes goethita (αFeOOH) e hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) (PAULA FILHO *et al.*, 2021). Os valores de Fe no Delta do Rio Parnaíba foram superiores aos observados no Rio Pacoti ($0,39 - 0,66\%$) determinados por SOUZA & SILVA (2016) em amostras na fração $<63\mu\text{m}$, e também nos estuários da Baía de São

Marcos e do Rio Anil (MA), que variaram de 0,23 a 3,29% em sedimentos da fração <2mm (SANTOS, MARINS & DIAS, 2019).

Figura 3: Distribuição da concentração total de Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019).



A concentração dos metais é representada em $\mu\text{g.g}^{-1}$, exceto Fe que apresenta resultados em %.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os metais avaliados apresentaram menores teores em sedimentos no canal principal do rio Parnaíba (P01), muito provavelmente devido ao fato de ser um ambiente de maior energia e a amostra representar um material mais grosso. Zn e Cu tiveram teores totais distribuídos de forma similar ao longo do Delta, enquanto Cr e Fe tiveram comportamentos distintos.

6.3 Fracionamento dos metais em sedimentos superficiais.

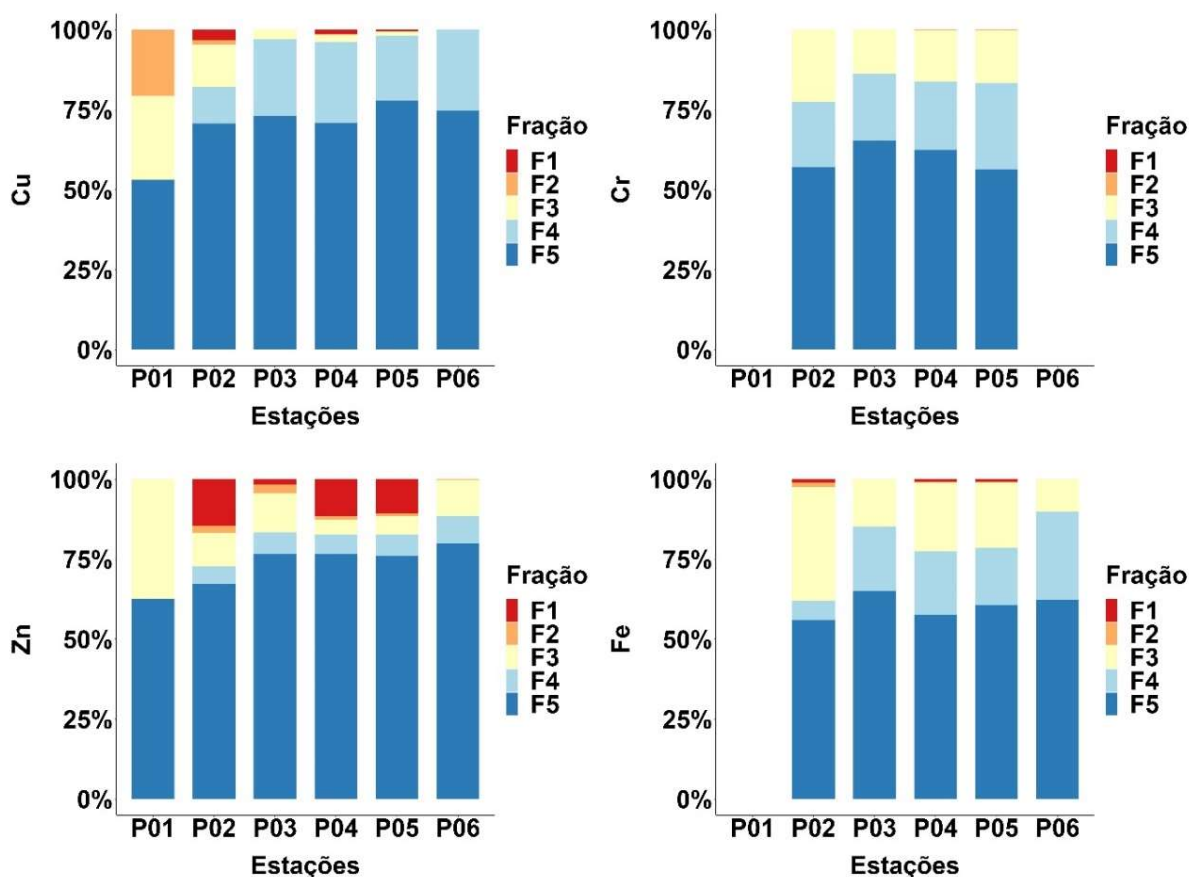
Os limites de quantificação (LQ) para a determinação do fracionamento geoquímico dos metais variou entre $0,00 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para o Cu e Cr, e $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para o Zn e Fe, na F1. Não houve variação do LQ na fração F2 para nenhum dos metais. Na F3, variou entre $0,00 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para Cu, Zn e Cr, e $0,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para Fe. Na fração F4 não houve variação do LQ entre os metais. Para F5, o LQ variou de $0,00 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para Cu, Zn e Cr, e $0,02$

$\mu\text{g.mL}^{-1}$ para o Fe. Os valores demonstram alta sensibilidade analítica da metodologia empregada.

Na Tabela 9, estão contidas as recuperações obtidas para a extração sequencial em relação as concentrações totais obtidas pelo método de digestão pseudo-total com aquarégia a 100%. Os dados referentes aos pontos P01, para Fe e Cr, e P06, somente para Cr, não foram apresentados devido às recuperações fora do intervalo satisfatório de $100 \pm 15\%$.

O fracionamento geoquímico a partir de extração sequencial dos metais Cu, Zn, Cr e Fe e permitiu observamos o comportamento geoquímico dos elementos e suas associações com frações mais e menos lábeis nos sedimentos superficiais do Delta do Parnaíba. Em todos os pontos amostrados, todos os metais estão predominantemente ligados à fração residual (Figura 4).

Figura 4: Fracionamento geoquímico dos metais Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9: Concentrações das frações geoquímicas, soma das frações e recuperação da extração sequencial de Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba (2019).

| Metal | Ponto | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | Σ Frações (µg.g ⁻¹) | Total (µg.g ⁻¹) | Rec. (%) |
|-------|-------|------|------|------|------|-------|---------------------------------|-----------------------------|----------|
| Cu | P01 | ND | 0,06 | 0,08 | ND | 0,16 | 0,30 | 0,28 | 106,73 |
| | P02 | 0,26 | 0,12 | 1,07 | 0,92 | 5,74 | 8,11 | 8,25 | 98,26 |
| | P03 | ND | ND | 0,61 | 4,92 | 15,00 | 20,53 | 19,44 | 105,63 |
| | P04 | 0,24 | 0,08 | 0,45 | 4,95 | 13,93 | 19,65 | 18,87 | 104,10 |
| | P05 | 0,09 | 0,04 | 0,24 | 4,26 | 16,33 | 20,96 | 19,00 | 110,31 |
| | P06 | ND | ND | ND | 3,98 | 11,81 | 15,80 | 14,47 | 109,14 |
| Zn | P01 | ND | ND | 0,46 | ND | 0,77 | 1,22 | 1,11 | 110,45 |
| | P02 | 3,59 | 0,58 | 2,55 | 1,40 | 16,64 | 24,74 | 22,77 | 108,65 |
| | P03 | 1,03 | 1,59 | 7,66 | 4,18 | 47,86 | 62,33 | 56,96 | 109,43 |
| | P04 | 8,01 | 0,68 | 3,36 | 4,26 | 53,45 | 69,76 | 68,81 | 101,37 |
| | P05 | 7,08 | 0,58 | 3,70 | 4,45 | 50,15 | 65,97 | 64,20 | 102,75 |
| | P06 | ND | 0,17 | 6,82 | 5,17 | 48,82 | 60,98 | 64,41 | 94,68 |
| Cr | P01 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | P02 | ND | ND | 2,59 | 2,36 | 6,55 | 11,49 | 10,57 | 108,77 |
| | P03 | ND | ND | 3,07 | 4,69 | 14,60 | 22,36 | 20,50 | 109,07 |
| | P04 | ND | 0,04 | 4,30 | 5,70 | 16,68 | 26,71 | 24,01 | 111,24 |
| | P05 | ND | 0,02 | 4,19 | 6,83 | 14,28 | 25,31 | 25,46 | 99,43 |
| | P06 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe | P01 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | P02 | 0,01 | 0,02 | 0,49 | 0,08 | 0,77 | 1,38 | 1,27 | 108,07 |
| | P03 | ND | ND | 0,54 | 0,74 | 2,39 | 3,68 | 3,20 | 114,93 |
| | P04 | 0,04 | 0,01 | 1,03 | 0,96 | 2,75 | 4,78 | 4,82 | 99,18 |
| | P05 | 0,03 | 0,01 | 0,77 | 0,68 | 2,32 | 3,81 | 3,34 | 114,17 |
| | P06 | ND | ND | 0,36 | 0,98 | 2,21 | 3,55 | 3,55 | 99,90 |

A concentração é representada em µg.g⁻¹, exceto Fe que apresenta resultados em %. ND significa não detectável a partir do LD, e o símbolo de hífen (-) significa que não há dados.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de Cu para a fração residual (F5) variaram entre 53,1% e 77,9%, observados nos pontos P01 e P05, respectivamente. Além da fração residual, o Cu também apresentou associação com a fração associada à matéria orgânica (F4) em todos os pontos, exceto no canal principal do Rio Parnaíba (P01) que demonstrou associação com as frações ligadas aos carbonatos (F2) e óxidos de Fe e Mn (F3). Em menores porcentagens, a fração solúvel-trocável (F1) variou entre não detectável, para os pontos P01, P03 e P06, e 3,2% no ponto P02. Além do P01, os pontos P02, P03, P04 e P05 também apresentaram associação na fração ligada aos óxidos de Fe e Mn (F3), variando entre valor não detectável e 26,2% no P06 e P01, respectivamente. A fração associada à matéria orgânica (F4) variou entre não detectável, no ponto P01, e 25,2%, valor encontrado para ambos os pontos P04 e P06.

O Cu possui capacidade de formar ligações covalentes com a MO. Associações semelhantes para Cu na fração ligada a matéria orgânica foram observadas por NASCIMENTO (2013) no Rio Tibiri, cujo autor associou a forte afinidade do Cu em formar complexos com substâncias húmicas presentes nos sedimentos (<63 μ m). SZCZYGIELSKI *et al.* (2014) identificou assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$ característicos de plantas terrestres no sedimento do delta. SANTOS (2022) também identificou assinaturas de substâncias húmicas na superfície da água que apresentaram alta afinidade de complexação com Cu no Delta do Rio Parnaíba. O ponto P01, no canal principal, apresentou comportamento distinto em comparação aos outros pontos, associando-se à fração ligada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn, mostrando a variabilidade geoquímica do ambiente. No Rio Bacanga (MA), SILVA *et al.* 2015 observou associação semelhantes quanto as frações ligadas a matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn em sedimentos na fração <63 μ m.

O Zn variou na fração residual (F5) de 62,7% a 80,1%, valores respectivos aos pontos P01 e P06. Assim como os resultados para Cu, o Zn apresentou-se associado a matéria orgânica (F4) em todos os pontos com exceção do P01, variando entre não detectável e 8,5% nos pontos P01 e P06, respectivamente. Todos os pontos apresentaram associação à fração F3 (óxidos de Fe e Mn), variando entre 4,8% e 37,3%, nos pontos P04 e P01, respectivamente. Quanto à fração ligada aos carbonatos (F2), o Zn apresentou associação em todos os pontos, com exceção do P01, variando entre não detectável e 2,6% no P01 e P03, respectivamente. Diferentemente dos outros metais, o Zn mostrou-se associados à fração facilmente trocável (F1), com exceção do P01 e P06, variando entre não detectável, nos pontos P01 e P06, e 14,5%, no P02.

Quando os metais são aportados em ambientes estuarinos, eles são adsorvidos nas primeiras frações (F1, F2 e F3), sendo um indicativo de contaminação antropogênica (CARVALHO, 2014). Essa associação do Zn com as frações mencionadas acima colaboram com trabalhos anteriores no Delta do Parnaíba, de que Zn seria de origem antropogênica (PAULA FILHO *et al.*, 2021; PAULA FILHO *et al.*, 2019), mostrou-se associado a fração facilmente trocável, ou seja, nas frações mais lábeis do sedimento, em específico nos pontos P02, P03, P04 e P05. A fração trocável compreende os metais adsorvidos nos argilominerais (formas químicas mais lábeis) pelas forças eletrostáticas que alteram os processos de sorção-dessorção com a mudança dos parâmetros físico-químicos do meio (MARQUES *et al.*, 2011; TESSIER, CAMPBELL & BISSON, 1979). Essas associações são semelhantes às encontradas em estuários fortemente urbanizados como o do Rio Paciência e o Rio Bacanga, a quantificação do fracionamento geoquímico em ambos os estudos foi realizada em sedimentos na fração $<63\mu\text{m}$ (CARVALHO, 2014; SILVA *et al.*, 2015).

Para os resultados de Cr nos pontos P01 e P06 há ausência de dados para todas as frações. O Cr não apresentou associação com a fração facilmente trocável (F1) e insignificante (0,01%) à fração ligada aos carbonatos (F2) nos pontos P04 e P05, localizados na região de baías. A variação nas frações F3, F4 e F5 mostrou-se de forma relativamente homogênea entre os pontos P02, P03, P04 e P05. A F3 variou de 13,7% a 22,5% nos pontos P03 e P02, respectivamente, a F4 teve variação entre 20,5% e 27% para os respectivos pontos P02 e P05, enquanto a F5 variou entre 56,4% e 65,3% nos pontos P05 e P03, respectivamente.

A associação do Cr com óxidos de Fe e Mn pode ser resultante da precipitação com os esses elementos maiores no ambiente sob condições óxicas (SANTOS, MARINS & DIAS, 2019). Associações com a fração ligada aos óxidos de Fe e Mn também foram observados no Rio Bacanga e Jaguaribe, ambos os trabalhos utilizaram a fração dos sedimentos $<63\mu\text{m}$ (SILVA *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2012) e associação com matéria orgânica foi identificada no Rio Paciência (fração $<63\mu\text{m}$) (CARVALHO, 2014). A fração ligada aos óxidos de Fe e Mn, através de ligações com O e OH na superfície dos metais, são suscetíveis às variações de pH e as condições anóxicas (MARQUES *et al.*, 2011).

Para os resultados de Fe, no ponto P01 há ausência de dados para todas as frações. De acordo com os resultados obtidos para Fe, a fração solúvel-trocável apresentou baixas porcentagens nos pontos P02, P04 e P05, variando entre valor não detectável (pontos P03 e P06) e 1% (P04). Na F2, os valores foram baixos e variaram entre valor não detectável,

nos pontos P03 e P06, e 1,5% no P02. O Fe apresentou associação nas frações F3, F4 e F5 em todos os pontos. Para a F3 os valores variaram entre 10,1% e 35,4% nos pontos P06 e P02, respectivamente. A F4 variou entre 6% e 27,6% nos pontos P02 e P06, respectivamente. A fração residual apresentou variação de 56% e 65% nos pontos P02 e P03, respectivamente.

Segundo CARVALHO (2014), o Fe tem um importante papel relacionado a biogeoquímica dos metais por ser considerado um importante carreador de metais traços, sendo responsável por formação de óxidos e hidróxidos nos ambientes estuarinos. No Rio Jaguaribe, o Fe foi encontrado associado principalmente à fração residual em sedimentos $<63\mu\text{m}$ (OLIVEIRA, 2012), diferentemente deste trabalho que obteve resultados correspondentes a disponibilidade nas frações ligadas a matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn em sedimentos $<2\text{mm}$.

Em geral, observou-se, neste trabalho, que a matéria orgânica tem como papel principal operar como carreador geoquímico para Cu, Cr e Fe, enquanto os óxidos de Fe e Mn apresentaram função de carreador secundário para Zn, Cr e Fe. Segundo PEJMAN *et al.* (2017) porcentagens significativas de Cr e Cu nas frações residuais e/ou orgânicas sugerem que a mobilidade desses metais é relativamente baixa. Sugere ainda que a soma das frações trocáveis e ligada a carbonatos indica a alta mobilidade de metais e que concentrações superiores na fase carbonática podem apresentar risco potencial de liberação de metais no sedimento.

6.4 Índice de Geoacumulação (Igeo) e Código de Avaliação de Risco (RAC)

O índice de geoacumulação é um indicador utilizado na literatura para a estimar a entrada antropogênica de metais no sedimento a partir de valores de background geoquímico, sendo recomendado o uso de valores regionais (RIOS, 2018).

Na Tabela 10 podem ser observados os resultados para o índice de geoacumulação, em geral as amostras apresentaram nenhum a pouco poluído ($<0 - 1$). Com exceção do Cr, os outros metais mostraram-se moderadamente poluídos ($1 - 2$), o Cu no ponto P04, assim como o Zn e Fe, e nos pontos P03, P05 e P06 somente para Zn.

Tabela 10: Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) para Cu, Zn, Cr e Fe nos sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba (2019).

| Pontos | Cu | Zn | Cr | Fe |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| P01 | -5,19 | -4,18 | - | - |
| P02 | -0,31 | 0,18 | -1,35 | -0,72 |
| P03 | 0,93 | 1,50 | -0,4 | 0,61 |
| P04 | 1,11 | 1,78 | -0,17 | 1,20 |
| P05 | 0,90 | 1,68 | -0,08 | 0,67 |
| P06 | 0,83 | 1,68 | - | 0,76 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

O código de avaliação de risco (RAC) evidencia o potencial de mobilidade do metal (PEJMAN *et al.*, 2017). Os valores do RAC obtidos para Cu, Zn, Cr e Fe em sedimentos superficiais no Delta do Rio Parnaíba estão apresentados na Tabela 11, com valores destacados para os pontos de maior relevância. Em média, o Cu e Zn foram caracterizados como potencial risco de mobilidade baixo, enquanto o Cr teve média igual a 0,05% apresentando nenhum potencial de mobilidade (< 1%), assim como o Fe que apresentou média 0,94%. A média do Cu e Zn foram, respectivamente, 6,89% e 9,08%.

Alguns pontos em específicos apresentaram resultados diferentes da média. Para o Cu, o P01 apresentou valor igual a 20,66% caracterizando um médio potencial de mobilidade segundo a classificação de níveis de avaliação de risco do RAC. Resultados do Zn nos pontos P02, P04 e P05 caracterizaram também nível médio de risco de mobilidade, sendo os valores, respectivamente, iguais a 16,84%, 12,45% e 11,62%.

Tabela 11: Valores do Código de Avaliação de Risco (RAC) para Cu, Zn, Cr e Fe nos sedimentos superficiais do Delta do Rio Parnaíba (2019).

| Estação | RAC (%) | | | |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Cu | Zn | Cr | Fe |
| P01 | 20,66 | * | - | - |
| P02 | 4,64 | 16,84 | * | 2,54 |
| P03 | * | 4,21 | * | 0,08 |
| P04 | 1,64 | 12,45 | 0,14 | 0,99 |
| P05 | 0,63 | 11,62 | 0,06 | 1,06 |
| P06 | * | 0,28 | - | 0,04 |
| Média ± DP (Mín-Máx) | 6,89 ± 6,88 (ND-20.66) | 9,08 ± 5,47 (ND-16.84) | 0.10 ± 0.04 (ND-0.14) | 0.94 ± 0.70 (0.04-2.54) |

O símbolo * significa que os valores de F1 e F2 foram não detectáveis. O hífen (-) significa que as recuperações da extração sequencial em relação a total não foram satisfatórias (100 ± 10%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pontos P04 e P05 apresentaram valores anômalos de Zn para o Igeo que coincidiram com nível médio de mobilidade obtido pelo RAC, esses valores podem estar em formas químicas disponíveis e possivelmente podem ser absorvidos e acumular ao longo da cadeia trófica.

O ponto P01 apresentou o maior valor para o RAC para o Cu e valor negativo para o Igeo (não poluído), sugerindo que o aporte desse metal traço em frações mais lábeis pode ser carregado e sedimentado recentemente para o estuário, vale ressaltar que esse ponto em específico apresentou maior porcentagem de fracionamento associado à F1+F2, entretanto a concentração total desse elemento foi baixa. Segundo PEJMAN *et al.* (2017) o RAC representa apenas a intensidade de mobilidade do metal, o que não indica necessariamente a gravidade do risco no ambiente aquático estudado.

No Rio Paciência, CARVALHO (2014) apresentou médias de RAC, em sedimentos da fração <63µm, para Zn e Cr muito superiores ao deste trabalho, indicando avaliação de risco superior ao Delta do Rio Parnaíba. ZHANG *et al.* (2012) obteve resultados para Cu e Zn, em sedimentos da fração <149µm, com médias iguais a 8,62% e 6,28%, respectivamente, apresentando similaridade quanto ao nível de avaliação de risco baixo para esses metais no Rio Parnaíba. NASCIMENTO (2013) apresentou média para Zn, em sedimentos da fração <63µm, igual a 20,6% no Rio Tibiri, valor maior do que o resultados obtidos para este trabalho nos pontos P02, P04 e P05, mas também caracterizando nível médio de risco de mobilidade para Zn.

7 CONCLUSÃO

Os teores totais dos metais-traços foram em ordem decrescente: Zn>Cr>Cu. Nos pontos P04, P05 e P06, referentes às áreas próximas às baías, foi observada uma distribuição de teores mais baixos na área mais externa do delta e mais altos no interior para Cu e, de forma contrária para Cr, podendo sugerir gradiente associado a diferença de carreadores geoquímicos para esses dois elementos uma vez que o Cr mostrou estar mais associado a óxidos de Fe e Mn que precipitam em meios mais óxicos, como as águas marinhas.

Os maiores índices de geoacumulação foram quantificados para o Zn nos pontos P03 a P06, apontando que este é o metal-traço com maior enriquecimento em sedimentos do delta.

Majoritariamente, os metais apresentaram-se associados à fração residual, matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn. O Zn, além de apresentar os maiores valores de Igeo, apresentou um fracionamento geoquímico distinto dos demais, também se associando à fração solúvel-trocável e ligada a carbonatos em porcentagens superiores aos outros metais. O Cu apresentou-se associado à fração ligada à matéria orgânica, logo após a residual, devido sua capacidade de formar ligações covalentes com a MO.

Complementarmente, em relação ao RAC, o Zn apresentou pontos que caracterizam uma avaliação de risco média nos pontos P04, P05. Enquanto o Cu, embora tenha apresentado um Igeo apontando empobrecimento de teores durante o processo de sedimentação, também apresentou capacidade de mobilização de médio risco no P01. Esses metais-traço com risco médio de mobilização podem estar disponíveis em formas químicas que podem representar risco à saúde humana e para a biota aquática presente no Delta do Rio Parnaíba.

Estudos com bioindicadores podem complementar este estudo para confirmar que o potencial de mobilidade de Zn e Cu dos sedimentos representa real risco à saúde humana e biota aquática da região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater**. 19. ed. New York: American Public Health Association Inc., 1995.

ARIDAS/PI. Tema 3: **Proposta de conservação de recursos hídricos e de meio ambiente do Estado do Piauí**. Piauí: 1995. 70p.

AZEVEDO, I.H.R. **Dinâmica e distribuição de metais no complexo estuarino Arraial/São José, Maranhão**. Orientador: José Edvar Aguiar. 2019. 127 p. Dissertação (Pós-Graduação em Oceanografia) - Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, 2019.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction **Analyst.**, n. 133, p. 25-46, 2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Bookman, 2002.

BELTRAN, R. *et al.* Heavy metal mobility assessment in sediments from the Odiel River (Iberian Pyritic Belt) using sequential extraction. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 61, n. 7, p.1493-1503, fev. 2010.

BORGES, R.S. **Caracterização Limnológica do Estuário do Rio Jaguaribe-CE e do Estuário do Rio Parnaíba-PI, Brasil**. Orientador: Rozane Valente Marins. 2017. 80 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Políticas para o Desenvolvimento Sustentável. **Zoneamento Ecológico-Econômico do Baixo Parnaíba**: etapa de diagnóstico. Brasília, DF: MMA/SDS, 2001.

CAMERON, W. N. & PRITCHARD, D. W. 1963. **Estuaries**. In: Goldberg, E. D.; McCave, I. N.; O'Brien, I. I. & Steele, I.H. eds. *The Sea*. New York, John Wiley & Sons. p. 306-324.

CARVALHO, L.M.S. **A biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezal na ilha do Maranhão**. Orientador: Gilmar Silvério da Silva. 2014. 84 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, 2014.

CHEN, B. *et al.* Spatio-temporal distribution and environmental risk of sedimentary heavy metals in the Yangtze River Estuary and its adjacent areas. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 116, n. 1-2, p.469-478, mar. 2017.

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)

CONAMA - **Conselho Nacional de Meio Ambiente (2002)** – Resolução CONAMA no 303, de 20 de Março de 2002. Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. Publicado no Diário Oficial da União no 90, de 13 de Maio de 2002, Seção 1, 68p.

CORINGA, J.D.E.S *et al.* Extração sequencial de metais em sedimentos por diferentes metodologias (Tessier e BCR). **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, Brasil, p. 1-4, 2015.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo. **Rev. Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DONATO, D. C. *et al.* Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 5, p. 293–297, 2011.

DUNG, T. T. T. *et al.* From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/technology**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.335-353, mai. 2013.

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. 782 p il.

FERNANDEZ, H.M.; CONTI, L.F.C.; PATCHINEELAM, S.R. An assessment of the pollution of heavy metals in Jacarepagua basin, Rio de Janeiro, Brazil: A statistical approach. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 87-94, 1994.

FERREIRA, P.R.G. **Avaliação ambiental de sedimentos de fundo da sub-bacia do Igarapé Educandos (Manaus - AM) usando uma técnica de extração sequencial**. Orientador: Genilson Pereira Santana. 2012. 63 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, 2012.

FIRME, L.P. **Caracterização físico-química de solos de mangue e avaliação de sua contaminação por esgoto doméstico via traçadores fecais**. 2003.70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Escola Superior de agricultura Luiz Queiroz. Piracicaba, 2003.

GERLING, C. *et al.* **Manual de Ecossistemas Marinhos para Educadores**. [S. l.]: Comunicar, 2016. 35 p. v. 2.

HIRNER, A.V.; KRITSOTAKIS, K.; TOBSCHALL, H.J. Metal-organic associations in sediments: Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 491-505, 1990.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA; INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS SOCIAIS - IEPS. **Plano de Gestão e Diagnóstico Geo-Ambiental e Socioeconômico da APA do Delta do Parnaíba**. Brasília; Fortaleza: IBAMA/IEPS, 1998. 102 p.

JESUS, H. C. *et al.* Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória–ES. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 378-386, jun. 2004.

KERSTEN, M.; FORSTEN, U. Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments. **Water Science & Technology**, [s. l.], v. 18, p. 121-130, 1986.

KHAN, Md. B. *et al.* Harmful Elements in Estuarine and Coastal Systems. *In*: BINI, C.; BECH, J. **PHEs, environment and human health: Potentially harmful elements in the environment and the impact on human health**. Holanda: Springer Science+Business Media, 2014. cap. 2, p. 37-83.

LACERDA, L.D. **Mangrove Ecosystems: Function and Management**. 1. ed. [S. l.]: Springer Berlin, Heidelberg, 2002. 298 p. ISBN 978-3-642-07585-8.

LACERDA, L.D. 2010. Activity Report: Fevereiro, 2009 – Março, 2010. **INCT-TMCOcean**. Fortaleza, 31 p., Boletim Estuários Nº 8, www.INCT-TMCOcean.com.br.

LIMA, M. C. *et al.* Especificação de Cobre e Chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Revista Química Nova**, v.24, p.734-742, 2001.

MARCOVECCHIO, J.; FERRER, L. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. **Journal of coastal research**, West Palm Beach, Florida, v. 21, n. 4, p. 826-834, jul. 2005.

MATOS, W. O. *et al.* Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Rev. Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1450–1454, 2008.

MATTOS, F. F.; IRVING, M. A. Delta do Parnaíba nos rumos do ecoturismo: um olhar a partir da comunidade local. **Caderno Virtual de Turismo**, v. 3, n. 4, p. 2003, 2003.

MARQUES, J. S. J. *et al.* Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.379-387, dez. 2011.

MILLER, J. N.; MILLER J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Sixth ed. **Pearson Education Limited**, v.46, 2010.

MILLER, W.P.; MCFEE, W.W. Distribution of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Soils of Industrial Northwestern Indiana. **Journal of Environmental Quality**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 29-33, 1983.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE/MMA (2006). Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba / Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. – Brasília: MMA, 2006. 184 p.

NASCIMENTO, A.S. **Distribuição e fracionamento de metais em sedimentos de mangue do rio Tiriri na ilha do Maranhão**. Orientador: Gilmar Silvério da Silva. 2013. 57 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, 2013.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Rev. Virtual de Química**, Fortaleza, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

OLIVEIRA, R. C. B. de. **Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio Jaguaribe, nordeste do Brasil**. 2012.145 f. Tese (Doutorado). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza–CE, 2012.

PADIAL, P.R. **Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP)**. Orientador: Marcelo Pompeo. 2008. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, na Área de Ecologia de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008.

PASSOS, E.D.A. *et al.* Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 22, ed. 5, p. 828-835, 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**. Orientador: Rozane Valente Marins. 2014. 193 p. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2014.

PAULA FILHO, F.J. *et al.* Emisiones naturales y antrópicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg al Delta del Rio Parnaíba / NE / Brasil. *In: Procesos Geoquímicos de la Superficie en América Latina*. Bahía Blanca, Argentina: SIFyQA, 2014. cap. 13, p. 251-277.

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

PAULA FILHO, F.J. *et al.* Accumulation of heavy metals in sediments of the Parnaíba River Delta. **Environmental Science**, [s. l.], p. 138-141, 2019.

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

PEJMAN, A. *et al.* Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 114, n. 2, p.881-887, jan. 2017.

PERIN, G. *et al.* A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. **Water Research**, [s. l.], v. 31, n. 12, p. 3017-3028, 1997.

PORTO, L.J.L.D.S. *et al.* Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios caceribu e guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara – Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, [s. l.], v. 28, ed. 2, p. 171-188, 2014.

REIS, D.A.D. *et al.* Potencial de risco dos sedimentos de fundo afetados por rejeitos de mineração oriundos da barragem de Fundão/ Brasil. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 9, ed. 7, p. 1-19, 2020.

REZENDE, P.S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do rio São Francisco**. Orientador: Letícia Malta Costa. 2009. 128 p. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica.) - Universidade Federal do Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2009.

RIOS, J.H.L. **Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos do semiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas**. Orientador: Rozane Valente Marins. 2018. 110 p. Dissertação (Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2018.

SANTOS, T.T.L.; MARINS, R.V.; DIAS, F.J.S. Carbon influence on metal distribution in sediment of Amazonian macrotidal estuaries of northeastern Brazil. **Environmental Monitoring Assessment**, [s. l.], v. 191, n. 9, p. 1-16, 2019.

SANTOS, T.T.L. **Geochemistry of trace metals and organic matter in equatorial estuaries of northeastern Brazil**. Orientador: Rozane Valente Marins. 2022. 148 p. Tese (Pós-Graduação (doutorado) em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2022.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO PIAUÍ - SEMAR. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Piauí**. [S. l.: s. n.], 2010. 198 p.

SHUMAN, L.M.; HARGROVE, W.L. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fraction. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 1117-1121, 1985.

SILVA, E.R. **Caracterização da Área De Proteção Ambiental Do Delta Do Parnaíba através de geotecnologias**. Orientador: Isabel Cristina da Silva Araújo. 2020. 68 p. Monografia (Graduação em Economia Ecológica da Universidade Federal do Ceará) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2020.

SILVA, G.S. *et al.* The Role of Metals and their Fractions in the Bacanga River Estuary: an Example of the Anthropogenic Interference in a Tropical Ecosystem. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1130-1144, 2015.

SILVA, L.A.D. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais)**. Orientador: Luciana Melo Coelho. 2009. 75 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

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, I.S.; SILVA, P.A. Geochemical and ecotoxicological evaluation of an estuarine sediment section at Pacoti river/CE, Brazil. **Holos**, [s. l.], ano 32, v. 7, p. 151-170, 2016.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 260-264, 1982.

SZCZYGIELSKI, A. *et al.* Evolution of the Parnaíba Delta (NE Brazil) during the late Holocene. **Geo-Marine Letters**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 1-13, 2014.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 7, p.844-851, jun. 1979.

TORRES, R.F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. Orientador: Luiz Drude de Lacerda. 2009. 134 p. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2009.

URE, A.M. *et al.* Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 51, ed. 1-4, p. 135-151, 1993.

U.S.EPA. Methods for collection, storage and manipulation of sediment for chemical and toxicological analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. **Environmental Protection Agency**, Washington, 2001.

WANG, Z. *et al.* Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 99, n. 1-2, p.43-53, out. 2015.

ZHANG, W. *et al.* Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 64, p. 712-720, 2012.