

EDITAL N 04/2019/PRPI – CHAMADA PIICT/CNPq-UFCA

Dados do Projeto

Título do Projeto:	Biogeoquímica de metais traço em estuário sob clima semiárido: contribuição para monitoramento das mudanças ambientais no Delta do rio Parnaíba.
Title:	Trace metal biogeochemistry in an estuary under semi-arid climate: contribution to monitoring environmental changes in the Parnaíba River Delta.
Palavras chave	metais pesados, especiação geoquímica, fluxos, biogeoquímica, delta do rio Parnaíba, mudanças ambientais.

1. INTRODUÇÃO

Os metais traço têm atraído interesse científico significativo devido à sua ampla dispersão no meio ambiente, proveniência de uma variedade de fontes naturais e antropogênicas, e sua toxicidade para biota e humanos. Estudos em bacias de drenagem e áreas costeiras da região NE do Brasil, mostraram que as emissões antrópicas de alguns metais traço ultrapassam as emissões naturais em uma ordem de magnitude e estas cargas adicionais podem alterar a qualidade da água estuarina (TERRA et al., 2007; CUNHA et al., 2010; PAULA et al., 2010; De PAULA FILHO et al., 2014; 2015a,b).

Nesse contexto, o Delta do Rio Parnaíba, apresenta uma importância ecológica única para conservação de animais silvestres e dos recursos pesqueiros na costa Atlântica semiárida do NE do Brasil. Sua relevância, suscitou a criação da Área de Proteção Ambiental, entre os Estados do Piauí, Maranhão e Ceará. Nesta região, a preservação e o correto gerenciamento dos recursos hídricos compreendem dimensões fundamentais para o adequado suporte das condições de vida das populações e para a manutenção das atividades econômicas instaladas. Assim, a presente proposta tem como área de estudo a bacia litorânea do rio Parnaíba, em sua interface continente-oceano.

Como em outras bacias ao redor do globo, o aporte antrópico de metais traço tem se intensificado a partir da expansão urbana e do uso de fertilizantes e outros insumos químicos empregados nas atividades agropecuárias (De PAULA FILHO et al., 2012; 2015a,b). Alterações nas concentrações naturais podem modificar o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos na interface Continente-Oceano com a intensidade das práticas humanas (De PAULA FILHO et al., 2015b).

No âmbito de projetos em rede de colaboração (ex. INCT-TMCOcean proc. Nº CNPq 573601/2008-9 e PRONEX/FUNCAP/CNPq proc. nº PR2-0101-00052.01.00/15) e como bolsista de produtividade regional (BPI/FUNCAP,

proc. nº BP3-0139-00276.01.00/18), o proponente vem conduzindo pesquisas no campo da Biogeoquímica de metais traço em bacia continental (bacia do rio Salgado) e na costa Atlântica semiárida do Brasil, notadamente na bacia do rio Parnaíba e seu Delta (PAULA et al., 2010; De PAULA FILHO et al., 2014; De PAULA FILHO et al., 2015b).

De Paula Filho, et al. (2014), estimaram as cargas naturais e antrópicas dos metais traço Zn, Cu, Pb, Cr, Cd e Hg, na bacia inferior do rio Parnaíba, através do uso de fatores de emissão. De Paula Filho, et al., (2015b), estabeleceram o Background geoquímico regional para os metais Zn, Cu, Pb, Cr, Mn, e Fe e utilizou outros critérios geoquímicos como o índice de geoacumulação (Igeo) e o fator de enriquecimento (EF) para a caracterização quantitativa de contaminação por metais no Delta do Parnaíba.

A publicação destes estudos possibilitou prover a comunidade científica, gestores ambientais e a sociedade, de conhecimentos prévios para melhor compreensão e capacidade de previsão necessária na avaliação, antecipação e resposta às pressões e impactos que determinam as mudanças ambientais sobre a interação continente-oceano e suas consequências para o bem-estar social no litoral brasileiro.

Apesar dos avanços científicos, estudos integrados que relacionem a quantificação das frações geoquímicas, aportes e fluxos continente-oceano, bem como seu acúmulo/liberação no ambiente estuarino do Delta do Parnaíba são ainda escassos, sendo fundamentais para compreensão dos mecanismos biogeoquímicos que ali ocorrem. Esta situação reflete a necessidade de uma visão holística da bacia hidrográfica na avaliação da escala dos problemas ambientais, com o objetivo de fornecer um quadro científico mais adequado para a gestão dos impactos das atividades humanas para esse setor do litoral.

Faz-se, portanto, necessária uma nova etapa de pesquisas visando atualizar e calibrar as estimativas de cargas de metais para a bacia, bem como avaliar as possíveis mudanças nos fluxos destes materiais do continente para o oceano, numa frequência sazonal, com ênfase na especiação geoquímica e no comportamento biogeoquímico destas espécies químicas para balizar ações de planejamento e preservação. No mesmo sentido, ainda faltam estudos mais abrangentes com maior alcance espacial e temporal, permitindo ampliar a nossa compreensão sobre os processos biogeoquímicos que governam a dinâmica dos metais traço sobre o enriquecimento das águas e sedimentos costeiros.

A integração de diferentes fermentas analíticas e técnicas geoestatísticas de interpretação de dados irão dar suporte a pesquisa. Técnicas clássicas para caracterização de água e sedimentos serão aliadas a técnicas instrumentais por espectrometria por massas com fonte de plasma ICP-MS, espectrometria por absorção atômica de chama - FAAS, Difração e Fluorescência de Raios X (DRX e FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectrometria de Energia Dispersiva – MEV/EDS. Serão investigados o regime hidrodinâmico e o transporte de sedimentos em suspensão nos canais estuarinos através do uso de um Perfilador acústico de correntes por efeito Doppler e de uma sonda tipo CTD (conductivity/temperature/depth).

Espera-se, portanto, obter respostas para duas questões norteadoras: i) Qual a contribuição das cargas de metais traço (naturais e antrópicas) em relação as emissões continentais para os oceanos? Os fluxos de materiais em suspensão e metais a ele associados estão relacionados de forma marcante a tipologia regional semiárida? Em busca de responder as questões norteadoras deste projeto, são listados um conjunto de objetivos específicos e metas que serão listados na próxima seção. Salienta-se que o suporte financeiro a realização dos objetivos e alcance dos objetivos e metas traçados será fornecido pelos recursos do Projeto Universal Processo CNPq nº 408363/2018-5, Chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018 - Universal/Faixa A, sob coordenação do proponente.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a biodisponibilidade de metais-traços na interface continente-oceano, através dos processos biogeoquímicos atuantes no sistema estuarino do Delta do Parnaíba, com ênfase na especiação geoquímica, comportamento e transporte através do gradiente estuarino, de forma a balizar ações de planejamento e gestão ambiental.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar as concentrações totais e das frações geoquímicas de metais, visando compreender a dinâmica geoquímica e biodisponibilidade destas espécies nos compartimentos aquático e sedimentar;
- b) Determinar os valores de *background* regional para metais da costa deltaica do rio Parnaíba;
- c) Atualizar o inventário das potenciais fontes e as estimativas das cargas de metais-traço para o Delta do Parnaíba;
- d) Caracterizar os suportes geoquímicos carreadores de metais-traço, tais como granulometria, matéria orgânica e material em suspensão, utilizando o acoplamento de técnicas avançadas por DRX, FRX e MEV/EDS;
- e) Estimar os fluxos continentais de metais traço e sedimentos dos diferentes canais deltaicos para a plataforma continental adjacente, avaliando as possíveis mudanças sazonais para balizar ações de planejamento e preservação;
- f) Contribuir para a qualificação de recursos humanos em nível de graduação e pós-graduação, notadamente no programa em Desenvolvimento Regional Sustentável/UFCA em suas linhas de pesquisas conexas à temática do projeto;
- g) Favorecer o desenvolvimento da produção científica regional e, em última análise, contribuir para redução das disparidades regionais;

- h) Realizar a divulgação científica dos resultados obtidos através de ferramentas de mídia (ex. website e vídeos);
- i) Fornecer subsídios para o estabelecimento de planos e critérios, na esfera legal, voltados a utilização racional dos ecossistemas aquáticos costeiros.
- j) Contribuir para a conservação e manejo adequado dos ecossistemas aquáticos costeiros, e em particular da Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba.

2.2 METAS

Descrição da Meta	Ação	Aferidor da Meta
1. Campanhas de amostragem de água e sedimentos.	Preparação da logística de campo para amostragem, processamento de amostras e análise do material. Logística de transporte (veículo e embarcação) disponibilizada pelas instituições parceiras UFCA/UFPI.	Realização de 2 campanhas de amostragem sazonal. O aferidor da meta: 10 pontos distribuídos na área (água e sedimentos). Mapa de localização dos pontos utilizando ferramentas de georreferenciamento.
2. Formação de recursos humanos.	Orientação de bolsistas de iniciação científica e de pós-graduação.	Orientações: 02 bolsistas PIBIC/UFCA), 01 mestrands (PRODER/UFCA) no período de vigência do projeto.
3. Divulgação científica dos resultados para a sociedade.	Manutenção e atualização de Web Page do projeto. Preparação dos resumos e apresentações orais e submissão.	Disponibilização e divulgação da <i>Web page</i> do projeto. Apresentação 05 trabalhos científicos em seminários locais Congressos nacionais e internacionais.
4. Reuniões de acompanhamento científico.	Organização das reuniões de planejamento e avaliação.	Realização de duas reuniões com periodicidade mensal com a equipe de bolsistas e pós-graduando. Objetivo: planejamento e acompanhamento de ações. Gerência, avanços, modificações eventuais e autocrítica.
5. Divulgação científica em periódicos indexados.	Preparação de manuscritos e submissão para avaliação por pares.	Elaboração de 02 artigos: a) A estimativa de carga e os fluxos de metais na interface continente-oceano; b) Fracionamento geoquímico de metais em água e sedimentos;

3. METODOLOGIA PROPOSTA

3.1 Frequência amostral e protocolos de amostragem

O comportamento na zona de mistura estuarina e carga fluvial serão monitorados visando gerar dados sobre os aportes continentais de materiais para a plataforma adjacente. Estes serão obtidos através de campanhas semestrais durante ciclos anuais com coleta de amostras de água para análise da fração particulada e dissolvida. Pretende-se realizar a amostragem de acordo com a sazonalidade dos períodos de chuvas e de seca na região, sendo uma campanha de amostragem no período de seca, que vai de maio a dezembro e uma no período chuvoso, entre janeiro e abril. Através desta estratégia procuraremos verificar a hipótese de que há variabilidade das concentrações de metais-traço correspondentes aos períodos de contrastes em relação a sazonalidade climatológica. As amostragens de água e sedimentos serão realizadas nos principais canais do Delta do Parnaíba, seguindo o gradiente fluvio-marinho.

As amostras de água superficiais e de fundo e sedimentos serão coletadas em duplicata para cada ponto. Para obtenção das amostras de água utilizaremos Garrafa de Van Dorn e os sedimentos superficiais serão coletados com pás de plástico, enquanto que para os de fundo utilizaremos um coletor Van Veen. Pretende-se realizar a amostragem em 10 (dez) pontos. As amostras de sedimento superficiais coletadas em cada estação serão armazenadas em sacos plásticos previamente etiquetadas, lacradas e armazenadas sob gelo. Por sua vez as amostras de água serão tratadas de acordo com os protocolos certificados e armazenadas também em baixa temperatura e acidificadas.

Para a quantificação de metais serão coletadas amostras de água superficial, de meio e fundo, e armazenadas em garrafas de polietileno. Estas garrafas serão previamente lavadas em solução de ácido nítrico 1,0%, enxaguados com água deionizada e etiquetadas. Em campo estas garrafas serão rinsadas vigorosamente com água do local, acondicionada em caixas térmicas de gelo, seguindo a metodologia de análise descrita pela APHA (2005). Nas amostras serão analisados os metais, zinco, cobre, chumbo, níquel, cádmio, cobalto, cromo, ferro, mercúrio e manganês, que se mostraram presentes como impureza em insumos da aquicultura e por outras fontes antrópicas.

Na determinação das variáveis hidroquímicas (e.g. pH, turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox), utilizaremos sondas portáteis multiparamétricas. Nas campanhas é prevista a participação do coordenador do projeto bolsistas de Iniciação Científica do PIBIC institucional, bolsista de pós-graduação e um pesquisador convidado integrante da proposta.

3.2 Procedimentos em laboratório

3.2.1 Análise de metais na água

Será realizada determinação multielementar dos metais-traço por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), usando equipamento Varian modelo ICP-MS 820-MS, com introdução da amostra por nebulização pneumática, empregando nebulizador concêntrico, acoplado à câmara de nebulização Scott. Argônio com pureza de 99,999% para a formação do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. As condições de operação do plasma e os parâmetros de aquisição dos dados serão otimizados ou utilizados conforme recomendação do fabricante (Operation Manual, Varian 810/820-MS). A validação da metodologia será feita a partir da análise de amostras certificadas (NIST 1646a).

Os ânions (F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) serão determinados por cromatografia iônica (IC) com (Dionex, modelo Ion Chromatography System ICS-3000). A análise de íon CO_2 livre será realizada utilizando-se o método titulométrico (APHA, 2005) usando Na_2CO_3 (0,04) N e indicador fenolftaleína, enquanto que a alcalinidade será determinada através do titulador automático (Metrohm Titrino plus). Protocolos estabelecido no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) serão utilizados. As análises serão realizadas no LABAGUAS da Pontifícia Universidade Católica - PUC-RJ, através de parceria de pesquisa com o prof. José Marcus Godoy.

3.2.2 Material em suspensão

As amostras de água serão filtradas em filtros Millipore AP40 utilizando uma bomba de vácuo. Os filtros serão previamente lavados com HCl 10% secos, por 12 h a 60 °C, e pesados. Seguida a filtração, os filtros serão secos em estufa a 60° C e pesados em balança analítica para obtenção do peso do material em suspensão, também serão medidas a matéria orgânica contida na coluna d'água, pelo método de gravimetria

(STRICKLAND & PARSONS, 1972). Para a detecção dos metais os filtros serão digeridos em água régia (50%) e os metais determinados por FAAS.

3.2.3 Metais-traço no MPS.

O MPS retido no filtro de acetato de celulose (com peso conhecido) é transferido para tubo de Teflon pré lavado. Adiciona-se 10,0 ml de HNO₃ concentrado. Em seguida é levado a digestão ácida. Deixar o extrato resfriar e filtrar utilizando-se filtro quantitativo (filtragem lenta). O filtro deve ser anteriormente lavado várias vezes com água milli-Q acidificada quantitativamente. Diluir o extrato com água milli-Q acidificada (pH = 2) em um balão volumétrico de 50 ml e realizar a dosagem por FAAS.

3.2.4 Metais no sedimento

Após a caracterização granulométrica será pesado em duplicata 0,5 g do sedimento com tamanho granulométrico <63µm que será levado a digestão ácida em água-régia 50% para posterior determinação das concentrações de metais (AGUIAR *et al.*, 2007). A quantificação dos teores totais de metais será realizada a partir das leituras dos extratos, por espectrofotometria de absorção atômica de chama Varian Spectra A-50B, disponível na Central Analítica da Universidade Federal do Cariri.

3.3 Análises quimiométricas ou geoestatísticas

Para se identificar grupos de elementos com comportamento similar e o comportamento geral dos dados, serão utilizadas duas técnicas quimiométricas ou geoestatísticas de classificação, a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamentos ou Clusters hierárquicos (HCA).

Técnicas multivariadas, análise de agrupamento, cluster analysis, (HCA) e análise de componentes principais (PCA), serão aplicados ao conjunto de dados através do programa Statsoft. Inc. (2002) – STATISTICA versão 8.0. Esse conjunto de métodos, (HCA) e (PCA), são apropriados para avaliar as inter-relações entre variáveis bem como o comportamento geral dos dados (DE PAULA FILHO *et al.*, 2015b). Para (CA) e (PCA), serão utilizados os valores do limite de detecção (LD) para os valores de concentração igual a zero, matriz de dados padronizadas em Z, método de Amalgamação de Ward e medida de Distancia Euclidiana Quadrática. A análise

estatística multivariada cluster analysis (HCA) e componentes principais (PCA) permitem realizar avaliações no conjunto de variáveis (e.g. concentração de metais) e por casos (estação amostrada).

3.4 Medidas dos fluxos de água e material em suspensão;

A utilização de um aparelho ADCP (*Automatic Doppler Current Profiler*) permitirá a medição da corrente e vazão dos canais estuarinos fornecendo dados importantes sobre capacidade de carga e volumes. Neste caso, os perfis de medição serão percorridos ao longo das sessões transversais do canal do fluvial e estuarino, permitindo o cálculo da área da seção, a medição das velocidades da corrente, e assim o cálculo da vazão superficial, do meio, de fundo e total (a vazão é o produto da velocidade média da corrente para a área da seção do rio naquele ponto). Para análise da concentração de material em suspensão serão coletadas amostras de água de superfície, meio e fundo, nos transectos onde serão realizadas as medidas de correntes pelo ADCP. As amostras serão filtradas e pesadas em filtros Millipore de 0,45 µm. As interpretações oceanográficas serão realizadas pela equipe do Prof. Francisco José da Silva Dias, do programa de pós-graduação em oceanografia da Universidade Federal do Maranhão - UFMA.

3.5 Análise mineralógica por MEV/EDS;

A identificação da composição mineralógica e a distinção entre fontes naturais e antrópicas de contaminantes para os sedimentos será determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura associada com Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Esta ferramenta estará disponível para uso na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, a qual disponibiliza sem ônus análises de alta complexidade de maneira gratuita para a comunidade científica cearense. A característica principal dessa ferramenta é associar a imagem de uma partícula sólida com a sua composição química específica. É possível, a partir deste tipo de análise, caracterizar períodos de elevado deflúvio e dominância da exportação continental, geralmente associada a períodos chuvosos, e períodos secos, dominados por deposições marinhas.

3.6 Análise mineralógica por Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X;

O objetivo da análise mineralógica será determinar a possível origem dos metais presentes nos sedimentos (AGUIAR *et al.*, 2014). Para tal, será utilizada a

análise de Difração de Raios X. As amostras serão previamente preparadas concentrando a fração fina pelo método de decantação, usando a glicolação e aquecimento para separar esmectitas, montmorilonitas e cloritas. De acordo com Förstner e Wittmann, (1979), esta fração corresponde à região na qual os poluentes potencialmente biodisponíveis se agregam. Para avaliar a composição química mineral do sedimento será realizada a análise por Fluorescência de Raios X. As amostras serão preparadas por fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, na proporção de 1:10. As curvas de quantificação serão preparadas com padrões de referências internacionais, de forma que todos os valores obtidos estejam dentro do intervalo de calibração.

3.7 Etapas de Execução

Em linhas gerais as etapas de planejamento e execução do projeto envolverão uma série de ações: a) planejamento de ações com equipe do projeto através de reunião de planejamento; b) levantamento bibliográfico continuado; c) uniformização de protocolos, otimização analítica; d) atividades de campo sazonais; e) processamento de amostras; f) análise de amostras; g) processamento dos dados; h) divulgação científica e eventos; i) elaboração de artigos; j) difusão de informações por mídias sociais; h) formação e capacitação de recursos humanos.

4. PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS DA PROPOSTA

Como contribuições científicas significativas advindas da consecução dos objetivos traçados nesta proposta, espera-se:

- (1) Gerar conhecimentos originais sobre as concentrações das frações geoquímicas e biodisponibilidade de metais na interface continente-oceano, contribuindo para a avaliação dos processos biogeoquímicos atuantes na costa da bacia do rio Parnaíba (Delta do Parnaíba);
- (2) Subsidiar os setores da sociedade civil, organizações governamentais e não-governamentais e setor produtivo, com informações geradas no projeto, em uma linguagem não acadêmica;
- (3) Contribuir para a diminuição das desigualdades regionais no que tange a fixação e formação de recursos humanos e desenvolvimento científico da região nordeste do Brasil;

- (4) Ampliar a série histórica de dados sobre as cargas continentais de metais e sedimentos para a plataforma continental adjacente à região do Delta do Parnaíba;
- (5) Contribuir para ampliar e atualizar as respostas de questões científicas importantes apontadas em projetos anteriores, dos quais o proponente participou como pesquisador (ex. projeto INCT-TMCOcean):
- (6) Estabelecer uma rede de cooperação para pesquisa articulada, concatenada e sinérgica para o cumprimento dos principais objetivos do projeto;
- (7) Formar recursos humanos em nível de graduação e pós-graduação, através do acompanhamento de bolsistas de Iniciação Científica e Tecnológica e na orientação de trabalhos de mestrado no Programa de pós-graduação em Desenvolvimento Regional Sustentável – PRODER/UFCA, através de ações relacionadas as linhas de pesquisa: Desenvolvimento Regional Sustentável principalmente relacionada as implicações das atividades humanas no meio e ao uso do solo e água;
- (8) Em adicional vislumbra-se uma significativa interação com cadeias produtivas associadas a pesca, aquicultura e turismo local, bem como com a sociedade em geral.

O projeto prevê uma forte cooperação científica entre pesquisadores e Laboratórios de instituições científicas nacionais, tais como Universidade Federal do Piauí -UFPI, Universidade Federal do Maranhão-UFMA, Universidade Federal do Ceará-UFC, Pontifícia Universidade Católica – PUC/RJ e Universidade Federal do Cariri-UFCA, em torno da temática da presente proposta. A articulação permitirá a utilização de um leque de ferramentas analíticas e de caracterização permitindo a geração de um grande volume de dados hidroquímicos, biogeoquímicos e hidrodinâmicos..

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

[illegible]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, J. E.; LACERDA, L. D.; MIGUENS, F. C.; MARINS, R. V. The geostatistics of the metal concentrations in sediments from the eastern Brazilian continental shelf in areas of gas and oil production. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 51, p. 91-104, abr. 2014.
- 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. *Geoquímica Brasiliensis*. Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, 2005.
- BEAUDOIN A. 2003. A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments. *J. Paleolim.* 29:387–390.
- CUNHA, P.E.V. 2010. Tese de Doutorado. Fatores de emissão – nutrientes e metais pesados – de efluentes de carcinicultura para o estuário do Rio Potengi/RN – Brasil. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-02062010-093706/publico/paulo_cunha.pdf
- DE PAULA FILHO, F.J. MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; AGUIAR, J.E. & PERES, T.F. (2015b). Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 91: 424-428.
- DE PAULA FILHO, FRANCISCO JOSÉ; MARINS, ROZANE VALENTE; DE LACERDA, LUIZ DRUDE . (2015a) Natural and anthropogenic emissions of N and P to the Parnaíba River Delta in NE Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (Print), v. 166, p. 34-44.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p. : il. (EMBRAPA-CNPS. Documentos ; 1)*
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W.: *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. With Contributions by F. Prosi an J.H. van Lierde. — With 102 figs., 94 ab., 486 pp. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1979.

- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W.; Metal Pollution in the Aquatic Environment; Springer-Verlag: Berlin, 1981, p. 931.
- MARINS R.V. ; PAULA FILHO, F. J. ; MAIA, S.R. ; MARQUES, W.S. . Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira.. Química Nova (Impresso), v. 27, p. 763-770, 2004.
- 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. : il. color. ; 27cm
- OLIVEIRA, R.C.B. 2012. Tese de Doutorado. Fatores de emissão – Investigação do Comportamento Geoquímico de Metais-traços em Solos e Sedimentos da Bacia Inferior de Rio Jaguaribe, Nordeste do Brasil. Instituto de Ciências do Mar, Labomar. Universidade Federal do Ceará.
- PAULA FILHO, F.J., DE MOURA, M.C.S., MARINS, R.V. (2012). Phosphorus Geochemical Fractioning in Water and Sediment from Corrente River, Catchment, Parnaíba/PI. Revista Virtual de Química, vol. 4(6), 623–640.
- PAULA FILHO, FJ.; Marins R.V. ; Aguiar, J.E. ; PERES, T. F. ; Lacerda, L.D. 2014.Emissiones naturales y antrópicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg al Delta del Río Parnaíba/NE/Brasil.. In: Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté, RuBén Hugo FreiJe. (Org.). Processos Geoquímicos Superficiales en Iberoamérica.. 1ed.Salamanca (España): nueva graficeSa,S.L., v. , p. 179-202.
- PAULA, F.C.F.; LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; AGUIAR, J.E.; OVALLE, A.R.C. & FALCÃO FILHO, C.A.T. 2010. Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do Rio de Contas, Bahia. Química Nova 33(1): 70-75. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100014>
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Metals in The Hydrocycle. Springer Verlag, Berlin, 1984, 349 p.
- STRICKLAND, J. D. H. e PARSONS, T. R. A practical handbook of seawater analysis. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, Bull, 1972. p. 167.
- TERRA, B. F., ARAÚJO, F. G., CALZA, C. F., LOPES, R. T., & TEIXEIRA, T. P. (2007). Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. Water, Air, and Soil Pollution, 187(1-4), 275–284. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-007-9515-9>