

BOLSISTA 1

Dados do Plano de Trabalho	
Título do Plano de Trabalho:	Biogeoquímica de metais traço em estuário sob clima semiárido: contribuição para monitoramento das mudanças ambientais no Delta do rio Parnaíba
Modalidade de bolsa solicitada:	PIBIC
Projeto de Pesquisa vinculado:	Quantificação dos fluxos de metais-traços em águas do estuário do Delta do Parnaíba.

1. OBJETIVOS:

O bolsista irá obter informações da quantificação de fluxos de metais no material particulado e identificar os principais mecanismos atuantes na exportação desses para a costa do Delta do rio Parnaíba, sazonalmente e em ciclos de maré.

2. MÉTODO:

2.1 Amostragem

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 serão realizadas nos principais canais do Delta do Parnaíba, seguindo o gradiente fluvio-marinho. As amostras de água superficiais e de fundo serão coletadas em duplicata para cada ponto. Pretende-se realizar a amostragem em 10 (dez) pontos.

2.2 Análise de metais na água

Metais – traço

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.

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 em forno de micro-ondas. 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 ICPMS, utilizando os parâmetros descritos para metais em água.

2.2 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).

A PCA consiste numa manipulação da matriz de dados com o objetivo de simplificar as variações presentes em muitas variáveis, representando-as em um número menor de fatores, componentes principais, contendo informações para representar as amostras ou ainda auto vetores contendo informações sobre como cada variável se relaciona com as demais variáveis. Assim, a natureza multivariada dos dados pode ser representada em poucas dimensões.

A HCA será utilizada para classificar as variáveis de acordo com a similaridade da composição química (e.g. concentração dos elementos metálicos). Na HCA, inicialmente cada amostra é tratada individualmente e, então, a matriz similaridade é analisada; em cada passo se diminui uma dimensão da matriz, isto é, as amostras são gradativamente fundidas em grupos. O processo é repetido até que todas as amostras se reúnam em um único grupo de acordo com o grau de similaridade. O resultado dessa análise é expresso na forma de dendogramas, que são gráficos bidimensionais de fácil visualização.

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. CRONOGRAMA:

AT1: Levantamento Bibliográfico.

AT2: Participar de treinamento de coleta e técnica de extração.

AT3: Coleta das amostras e análise

AT4: Análise das amostras

AT5: Tratamento do dados.

AT6: Relatório final

Nº	2019					2020						
	08	09	10	11	12	01	02	03	04	05	06	07
AT1	X	X										
AT2			X									
AT3				X								
AT4					X	X	X					
AT5								X	X	X		
AT6											X	X