

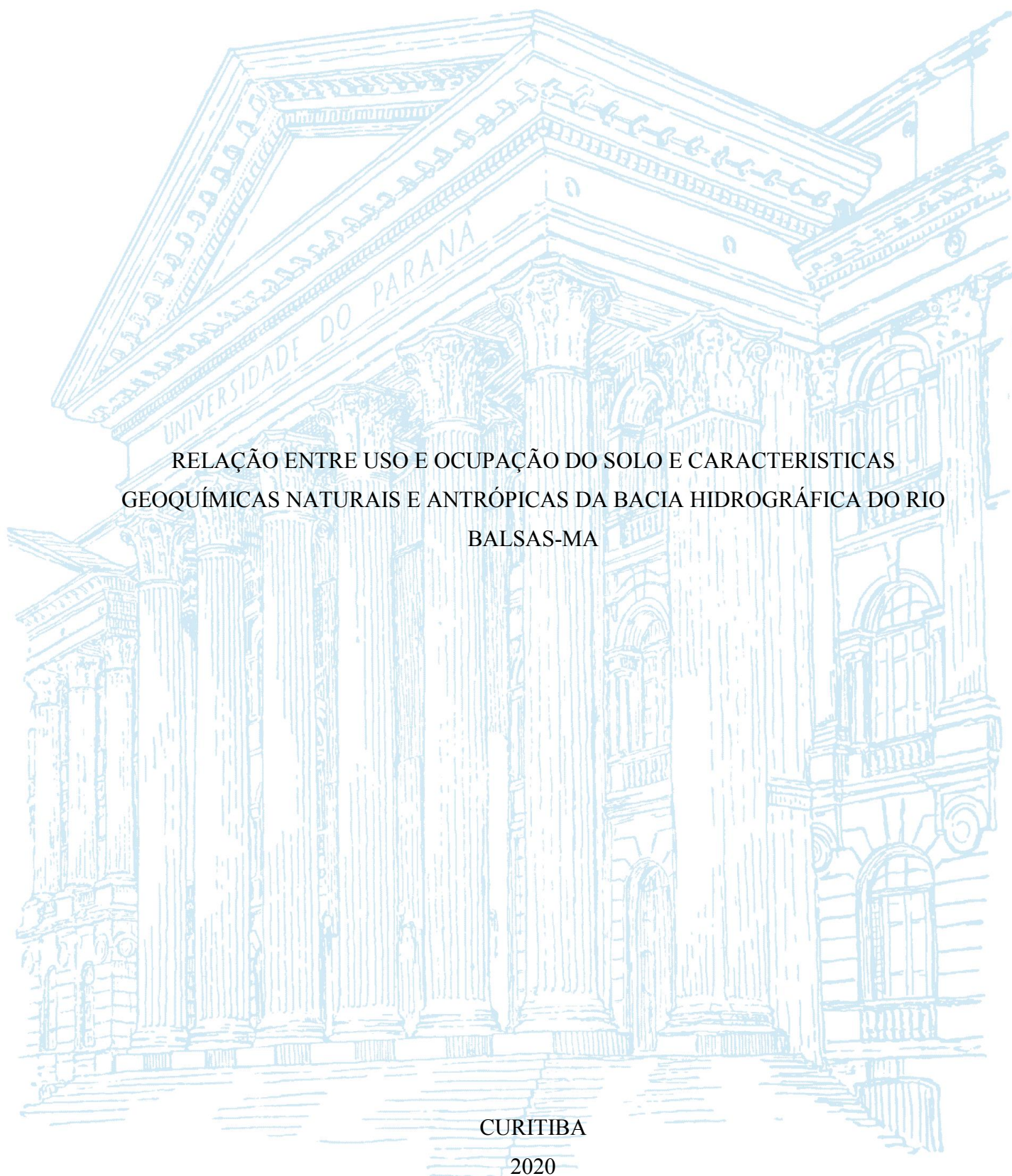
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA DE MELO E SILVA VAZ

RELAÇÃO ENTRE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO E CARACTERÍSTICAS
GEOQUÍMICAS NATURAIS E ANTRÓPICAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
BALSAS-MA

CURITIBA

2020



ANA PAULA DE MELO E SILVA VAZ

RELAÇÃO ENTRE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO E CARACTERÍSTICAS
GEOQUÍMICAS NATURAIS E ANTRÓPICAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
BALSAS-MA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Geologia, no Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner.

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

V393r Vaz, Ana Paula de Melo e Silva
Relação entre uso e ocupação do solo e características geoquímicas naturais e antrópicas da bacia hidrográfica do rio Balsas-MA [recurso eletrônico] / Ana Paula de Melo e Silva Vaz. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2020.

Orientador: Sandro José Froehner.

1. Metais pesados. 2. Solo - Uso. 3. Geoquímica. 4. Bacias hidrográficas - Brasil.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro José. III. Título.

CDD: 551.35

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANA PAULA DE MELO E SILVA VAZ** intitulada: **RELAÇÃO ENTRE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO E CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS NATURAIS E ANTRÓPICAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BALSAS-MA**, sob orientação do Prof. Dr. SANDRO JOSÉ FROEHNER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2020.

Assinatura Eletrônica
19/12/2020 10:59:36.0
SANDRO JOSÉ FROEHNER
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
18/12/2020 11:46:17.0
ADRIANA AHRENDT TALAMINI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
18/12/2020 10:20:22.0
DANIEL MACEDO NETO
Avaliador Externo (AMBIOTECH CONSULTORIA)

Assinatura Eletrônica
17/12/2020 13:14:03.0
CLAUDINEI TABORDA DA SILVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
17/12/2020 18:25:33.0
EDUARDO CIMINO CERVI
Avaliador Externo (GOLDER ASSOCIATES BRASIL)

À minha mãe por ter me ensinado a lutar.

Ao meu pai por me mostrar sempre o lado positivo de tudo.

Ao meu marido e minhas filhas por todo apoio de sempre.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sandro José Froehner por aceitar essa empreitada e por me direcionar na realização desta pesquisa, pela confiança e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná e aos professores que contribuíram para realização deste trabalho que no fundo é um sonho que não foi possível ser realizado na graduação, mas sim de um modo muito melhor que eu poderia imaginar, no mestrado e doutorado, no fim, sempre dá certo.

A minha amiga irmã Sandra Martins Ramos pelo apoio, abrigo, caronas, comidinhas, carinho e companheirismo, por sempre me receber tão bem na sua casa, dividir um pouquinho da sua família que também é um pouco minha.

A minha amiga, conselheira e mãe científica, Norma Barbado por todo o incentivo desde sempre, contigo eu aprendo todas as melhores partes de ser professora.

Ao amigo Daniel Paredes (LabeSed-UFPR), à Fabiana Gavelaki (Laboratório de Nutrição de Plantas-UFPR) e à Luciane Prado (Labeam-UFPR) por todo o apoio necessário para a realização das análises laboratoriais.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório (Lagep) Angela Ethelis Jimenez e Carlos Eduardo Galoski, pela parceria maravilhosa no laboratório, por todos os momentos de descontração e também de reflexão.

A Gisélia Brito dos Santos pelo incentivo desde o momento que cursar o doutorado era somente uma possibilidade.

Aos meus amigos Edson Nunes Costa Paura e Anderson Alles, pelas eternas discussões sobre os mais diversos assuntos.

Aos meus alunos de Engenharia Ambiental da UFMA Campus Balsas pelo suporte na preparação das amostras.

Ao meu marido Edimo José Vaz por ser sempre parceiro, ajudar nas coletas das amostras, por ser o piloto do barco e o braço forte, sempre que necessário, sem você eu não conseguiria.

Às minhas filhas Nathália e Luíza pela preciosa ajuda de vocês na separação das amostras.

Muito obrigada!

“Comece de onde você está.

Use o que você tiver.

Faça o que você puder”.

Arthur Ashe

RESUMO

A correlação entre atividades humanas e alterações nos recursos hídricos buscam, de diversas maneiras, relacionar aspectos naturais e as modificações que podem ser identificadas como não naturais. Estudos apontam que a retirada da cobertura vegetal altera características geomorfológicas, logo entender estas mudanças auxiliam no reconhecimento dos impactos de áreas urbanas e agrícolas na produção e transporte de sedimentos proveniente de processos erosivos. Nos últimos anos os marcadores geoquímicos têm sido amplamente utilizados na compreensão de como o material é depositado nos corpos hídricos e como são influenciados pelo meio. Nesse sentido, os sedimentos podem trazer informações quanto à origem do material e se estes estão associados a processos naturais ou antrópicos. O conhecimento da dinâmica geomorfológica de regiões adjacentes de um corpo hídrico pode auxiliar na determinação das possíveis fontes que deram origem ao material. O presente estudo tem como objetivo caracterizar a Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas, através da definição das áreas de influência de impactos ambientais, tais como centros urbanos (despejo de esgoto não tratado e lixão) e áreas agrícolas. Para tanto foi realizada a caracterização morfométrica da área da bacia e foram elaborados mapas da bacia e sub-bacias e mapa do potencial erosivo. Com base nos mapas foi possível determinar os pontos de coleta dos testemunhos para caracterização do sedimento por granulometria e concentração de metais (As, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn) para entender o processo de sedimentação o material foi datado por meio do ^{210}Pb . Com base nas concentrações obtidas foram calculados os índices de Geoacumulação (I_{geo}), Fator de Enriquecimento (EF), Fator e Índice de Risco Ecológico (Eri e RI) e Potencial de Carga de Poluição (PLI). Foram avaliadas as interferências do uso e ocupação do solo com base nas informações de cobertura do solo entre os anos 1985 e 2018 e a relação com as concentrações de metais pesados. Com isto foi possível determinar e quantificar a influência dos processos antrópicos causados pelo lixão, pelas áreas de ocupação urbana e pela agricultura, além de suas respectivas capacidades de alterações geoquímicas nos sedimentos da área de estudo. Os resultados mostram que a área necessita de planejamento quanto ao uso do solo, uma vez que 74,76% da área foi classificada como Alta e Muito Alta suscetibilidade à erosão. A aplicação da metodologia de avaliação por meio dos Índices mostra que há impactos da área agrícola, no entanto, os valores do PLI aumentam, quanto mais próximos os pontos estão da área urbana, o mesmo acontece se considerados os resultados obtidos tanto para Eri quanto para RI, sendo os valores mais elevados, os referentes ao ponto de controle do lixão (L1). A Análise de Componente Principal (PCA) foi utilizada de duas maneiras, no primeiro caso para determinar as possíveis fontes e na segunda para identificar além da fonte a correlação com as datas e diferentes usos do solo. PCA possibilitou identificar as possíveis fontes e quais os anos e metais foram responsáveis pelas principais interferências nas concentrações de metais pesados.

Palavras-Chave: Suscetibilidade à erosão. Metais pesados. Uso do solo. Mudanças geoquímicas. Impactos ambientais.

ABSTRACT

The correlation of human activities and changes in water resources seeks, in several ways, to relate natural aspects and the changes that can be identified with unnatural ones. Studies show that the removal of vegetation cover changes geomorphological characteristics, so understanding these changes helps to recognize the impacts of urban and agricultural areas on the production and transportation of sediments from erosive processes. In recent years, geochemical markers have been widely used to understand how the material is deposited in water bodies and how they are influenced by the environment. In this sense, sediments can bring information about the origin of the material and whether they are associated with natural or anthropic processes. The knowledge of the geomorphological dynamics of adjacent regions of a water body can assist in determining the possible sources that gave rise to the material. This study aims to characterize the Rio das Balsas Hydrographic Basin, by defining the areas of influence of environmental impacts, such as urban centers (untreated sewage dumping and dump) and agricultural areas. For this purpose, the morphometric characterization of the basin area was carried out and maps of the basin and sub-basins and a map of the erosive potential were prepared. Based on the maps, it was possible to determine the collection points of the cores for characterization of the sediment by granulometry and metal concentration (As, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb, and Zn) to understand the sedimentation process of the material was dated through ^{210}Pb . Based on the obtained concentrations, the indexes of Geoaccumulation (Igeo), Enrichment Factor (EF), Factor and Ecological Risk Index (Eri and RI), and Pollution Load Potential (PLI) was calculated. The interferences of land use and occupation were evaluated based on information on the land cover between the years 1985 and 2018 and the relationship with heavy metal concentrations. With this, it was possible to determine and quantify the influence of the anthropic processes caused by the dump, by the areas of urban occupation, and by agriculture, in addition to their respective capacities of geochemical alterations in the sediments of the study area. The results show that the area needs planning in terms of land use since 74.76% of the area was classified as High and Very High susceptibility to erosion. The application of the evaluation methodology through the Indices shows that there are impacts from the agricultural area, however, the PLI values increase, the closer the points are to the urban area, the same happens if considering the results obtained for both Eri and RI, with the highest values being those referring to the dump control point (L1). Principal Component Analysis (PCA) was used in two ways, in the first case to determine possible sources and in the second to identify beyond the source the correlation with dates and different land uses. PCA made it possible to identify possible sources and which years and metals were responsible for the main interferences in heavy metal concentrations.

Key-words: Erosion susceptibility. Heavy metals. Land-use. Geochemical changes. Environmental impacts.

LISTA DE FIGURAS - CAPÍTULOS 1, 2 E 3

Figura 1.1: Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb . PB-210XS é o ^{210}Pb não suportado, enquanto que PB-210S é o ^{210}Pb suportado.	35
Figura 1.2: Delimitação territorial do MATOPIBA e as 31 Microrregiões Geográficas do IBGE que o compõe.....	42
Figura 2.1: Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas.....	46
Figura 2.2: Mapa Geológico e localização de análises geoquímicas CPRM.	47
Figura 2.3: A: Margem e fundo do RDB; B: Margem rochosa do RDB.....	56
Figura 2.4: Localização dos pontos de coletas de testemunhos.	57
Figura 2.5: Colocação dos tubos para coleta do testemunho. b: Testemunhos 1C, 2C e 3B após abertura.	58
Figura 2.6: Fluxograma do detalhamento do método EPA 3050-B.	59
Figura 2.7: Visão geral do método de classificação da vegetação nativa no bioma Cerrado em Coleção MapBiomias 5.0.	65
Figura 3.1: Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas.....	71
Figura 3.2: Mapa Geológico.....	73
Figura 3.3: Mapa de solos.	74
Figura 3.4: Sub-bacias Rio das Balsas.....	76
Figura 3.5: Mapa de suscetibilidade à erosão na BHRDB.	82

LISTA DE FIGURAS - CAPÍTULOS 4 E 5

Figure 4.1: Location of the study area and sampling points.....	96
Figure 4.2: Principal Component Analysis	116
Figure 4.3: Cluster Analysis with Euclidean distance.....	117
Figure 5.1: Study area and sample location.....	131
Figure 5.2: (a) Mean annual heat spots. (b) Annual burned area mean. (c) Annual precipitation mean.	133
Figure 5.3: Core collection at sample station P3.....	133
Figure 5.4: ^{210}Pb and ^{137}Cs results.....	137
Figure 5.5: Heavy Metal content per core.	138
Figure 5.6: Land use between 1985 and 2018.....	139
Figure 5.7: Temporary crops in Balsas between 2004 and 2018.....	140
Figure 5.8: Mean values of heavy metals contents.....	141

Figure 5.9: Principal Component Analysis - Correlation	142
Figure 5.10: Land-use changes 1985, 2001 and 2018.	143

LISTA DE TABELAS – CAPÍTULOS 1, 2 E 3

Tabela 1.1: Valores de Referência de Qualidade, CONAMA e valores definidos para algumas localidades do Nordeste.....	32
Tabela 1.2: Contribuição de diferentes fontes de aporte de metais pesados para solos agrícolas.....	34
Tabela 1.3: VRQS de diferentes Estados da região Nordeste	40
Tabela 1.4: Concentrações de metais pesados do material rochoso da BHRDB.	41
Tabela 2.1: Classificação dos valores de densidade de drenagem	53
Tabela 2.2: Classes de uso da terra e ocupação do solo	55
Tabela 3.1: Municípios, população, área e percentual da área que ocupa na BHRDB	71
Tabela 3.2: Características geométricas da BHRDB.....	77
Tabela 3.3: Características do relevo da BHRDB	78
Tabela 3.4: Declividade das Sub-Bacias.	79
Tabela 3.5: Características da rede de drenagem	80
Tabela 3.6: Solos e classes hidrológicas.	81
Tabela 3.7: Suscetibilidade a erosão.....	83

LISTA DE TABELAS – CAPÍTULO 4

Table 4.1: Heavy Metal content per sampling station, Balsas River.....	104
Table 4.2: Geoaccumulation index (I_{geo}) of heavy metals in the urban area of the Balsas river basin.....	108
Table 4.3: Enrichment Factor per point of the Balsas River.	111
Table 4.4: Eri, RI, and PLI for the Balsas River.	113

LISTA DE QUADROS – CAPÍTULO 2

Quadro 2.1: Fases de relevo	50
Quadro 2.2: Grupos, tipos e solos e características hidrológicas.	54
Quadro 2.3: Classificação qualitativa do I_{geo}	61
Quadro 2.4: Classificação qualitativa do Fator de Enriquecimento.	62
Quadro 2.5: Classificação qualitativa do Fator de Contaminação.	62
Quadro 2.6: Classificação Qualitativa do Fator de Risco Ecológico	63
Quadro 2.7: Classificação Qualitativa do Risco Ecológico Potencial.....	63

LISTA DE SIGLAS

ANA	–	Agência Nacional das Águas
As	–	Arsênio
AWG	–	<i>Antropocene Working Group</i>
BHRDB	–	Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas
BP	–	Before Present
CA	–	Análise de Cluster (do inglês <i>Cluster Analysis</i>).
Cf	–	Fator de Contaminação
Cm	–	Coefficiente de Manutenção
CN	–	<i>Curve Number</i>
COT	–	Carbono Orgânico Total
CPRM	–	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CR	–	Coefficiente de Rugosidade
Cr	–	Cromo
Cu	–	Cobre
Dd	–	Densidade de Drenagem
Dm	–	Declividade Média
EF	–	Fator de Enriquecimento (do inglês <i>Enrichment Factor</i>)
EMBRAPA	–	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Eri	–	Fator de Risco Ecológico
F	–	Fator de Forma
Fe	–	Ferro
Ic	–	Índice de Circularidade
I _{geo}	–	Índice de Geoacumulação
INCRA	–	Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária
Ir	–	Índice de Rugosidade
Is	–	Índice de Sinuosidade do Rio Principal
Kc	–	Coefficiente de Compacidade
LABEAM	–	Laboratório de Engenharia Ambiental
LAPIG	–	Laboratório de Processamento de Imagens e Geoprocessamento da Universidade Federal de Goiás
Ln	–	Comprimento total das curvas de nível
Ma	–	Milhões de anos

MATOPIBA	–	Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia
MDE	–	Modelo Digital de Elevação
Mn	–	Manganês
NDIR	–	Infravermelho Não Dispersivo
Ni	–	Níquel
Pb	–	Chumbo
PCA	–	Análise de Componente Principal (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
PIB	–	Produto Interno Bruto
PLI	–	Índice de Carga de Poluição (do inglês <i>Pollution Load Index</i>)
RI	–	Índice de Risco Ecológico Potencial ()
Rr	–	Relação do Relevo
VI	–	Valor de Investigação
VP	–	Valor de Prevenção
VRQ	–	Valor de Referência de Qualidade
Zn	–	Zinco
Δh	–	Equidistância das curvas de nível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO	19
1.1 INTRODUÇÃO	19
1.1.1 Hipótese.....	21
1.1.2 Objetivos	21
1.2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
1.2.1 Formações geológicas da região.....	23
1.2.2 Ocupações do Antropoceno.....	24
1.2.3 Influências antropogênicas na produção e transporte de sedimentos.....	27
1.2.4 Processos erosivos no Cerrado	27
1.2.5 Alterações geoquímicas nos sedimentos	29
1.2.6 Metais pesados	31
1.2.7 Datação por ^{210}Pb	35
1.2.8 Índices utilizados como ferramenta de análise de modificações geoquímicas: I_{geo} , EF, PLI, Eri, e RI	36
1.2.9 Características geoquímicas da região	40
1.2.10 Modificações no uso do solo na região sul do Maranhão	41
1.2.11 Importância do mapeamento de bacias hidrográficas para a análise ambiental.....	44
CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS.....	46
2.1 MATERIAL E MÉTODOS	46
2.1.1 Caracterização da área de estudo.....	46
2.1.2 Mapeamento da área de estudo e análise dos dados de erosão	47
2.1.3 Coleta de sedimentos e campanhas de amostragem.....	56
2.1.4 Datação com ^{210}Pb	58
2.1.5 Análise Granulométrica.....	58
2.1.6 Metais potencialmente biodisponíveis	59
2.1.7 Carbono Orgânico Total.....	60
2.1.8 Cálculos dos Índices de modificação geoquímica e análise de impacto ambiental ...	60
2.1.9 Análise Estatística	64
2.1.10 Base de dados de uso e ocupação do solo	64
RESULTADOS E DISCUSSÃO	67

CAPÍTULO 3 - BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BALSAS: DIAGNÓSTICO FÍSICO E APRESENTAÇÃO QUALITATIVA DE ÁREAS SUSCETÍVEIS A EROSÃO		67
3.1	Introdução	69
3.2	Caracterização da área de estudo	71
3.2.1	Geologia	72
3.2.2	Solos	73
3.3	Material e Métodos	74
3.4	Resultados e Discussão	76
3.4.1	Características geométricas	77
3.4.2	Características do relevo	78
3.4.3	Características da rede de drenagem	80
3.4.4	Suscetibilidade a erosão	81
3.5	Considerações finais	84
Referências		84
CAPÍTULO 4 – ASSESSING THE PRESENCE OF HEAY METALS AND ECOLOGICAL RISK IN BRAZILIAN CERRADO: THE CASE OF BALSAS URBAN AREA		88
Highlights		89
Abstract		90
4.1	Introduction.....	91
4.2	Material and Methods	95
4.2.1	Study area and sediment core sampling	95
4.2.2	Particle size and Total Organic Carbon.....	98
4.2.3	Bioavailble Metals.....	99
4.2.4	Data analysis.....	99
4.2.5	Background values	103
4.2.6	Statistical analysis	103
4.3	Results and Discussion	103
4.3.1	Properties of sediments, Heavy metals contents, and I_{geo}	103
4.3.2	Environmental risk assessment of the area.....	110
4.3.3	Statistical evaluation.....	115
4.4	Conclusion	117
References		119

	CAPÍTULO 5 – THE INFLUENCE OF LAND USE ON GEOCHEMICAL COMPOSITION OF SEDIMENTS: BALSAS RIVER BASIN MULTI-TEMPORAL ANALYSIS.....	127
5.1	Introduction.....	129
5.2	Material and Methods	131
5.2.1	Study area	131
5.2.2	Core samples collection and preparation.....	133
5.2.3	²¹⁰ Pb Dating.....	134
5.2.4	Heavy metal concentrations	134
5.2.5	Mapbiomas database	135
5.2.6	Statistical analysis – PCA – Principal Component Analysis	136
5.3	Results and Discussion	136
5.4	Conclusion	145
	References	145
	CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	148
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
	APÊNDICE 1 – MAPA DE LOCALIAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS BALSAS.....	167
	APÊNDICE 2 – MAPA GEOLÓGICO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS BALSAS	169
	APÊNDICE 3 – MAPA DE SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS BALSAS	171
	APÊNDICE 4 – MAPA DAS SUB-BACIAS DO RIO DAS BALSAS.....	173
	APÊNDICE 6 – MAPA DE SUSCETIBILIDADE À EROSÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS BALSAS.....	175
	ANEXO I Cerrado – Appendix: Collection 5.0 Version 1.....	177

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 INTRODUÇÃO

O presente estudo é resultado da análise realizada na região sul do estado do Maranhão, especificamente na Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas (BHRDB), que é uma área em desenvolvimento, impulsionado principalmente pela produção agrícola no bioma Cerrado e possui poucas pesquisas de análise ambiental.

O estudo de bacias hidrográficas é primordial para identificar as características naturais e para subsidiar medidas para a conservação da quantidade e da qualidade das águas. No entanto, na maioria dos casos, o uso e ocupação do solo ocorre sem o devido planejamento para que as características locais relacionadas aos tipos de solo e suas aptidões de acordo com os melhores usos da área. Como consequência, há o comprometimento tanto da qualidade ambiental da água quanto do solo, especialmente por que a remoção da cobertura vegetal é um dos principais fatores de intensificação dos processos erosivos que removem a camada fértil do solo e carrega o material para os corpos hídricos.

Para entender a relação entre uso do solo e alterações na composição geoquímica dos sedimentos fluviais, pergunta-se: É possível combinar técnicas de análise de modificações geoquímicas e concentração de metais pesados para identificar a correlação entre o uso e a ocupação do solo?

Por meio desta pesquisa espera-se contribuir com a proposta de uma metodologia para avaliação de modificações e impactos ambientais em bacias hidrográficas, baseada na utilização de índices de modificações geoquímicas e concentração de metais pesados. Além da elaboração de mapas e diagnósticos iniciais para que a ocupação da área possa ocorrer de maneira sustentável, buscando aliar a aptidão da área com as atividades humanas.

O Capítulo 1 apresenta a organização da tese e, bem como a hipótese e os objetivos geral e específicos da presente pesquisa.

Considerando que as bacias hidrográficas são as unidades de planejamento e estudo mais adequadas, a área da bacia apresenta características similares, tanto de clima quanto de vegetação, a Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas foi escolhida como base para o presente estudo. O Capítulo 2 foi elaborado para buscar entender como ocorrem as modificações ambientais. Por meio do levantamento histórico com base na literatura já produzida com relação

ao modo como o ser humano ocupa o espaço, causa modificações e suas consequências mais evidentes na paisagem.

No início da presente pesquisa, a principal dificuldade encontrada foi a falta de informações de base que pudessem subsidiar a decisão com relação a localização dos pontos para coleta dos testemunhos de sedimento para avaliação dos principais impactos ambientais que ocorreram e ocorrem na região. Por este motivo foi produzido o conteúdo apresentado no Capítulo 3, que versa sobre a caracterização física da BHRDB, bem como apresenta em escala qualitativa o mapa de áreas suscetíveis à erosão com base no método *Curve Number* (USDA, 1989). O Capítulo 3 apresenta dados inéditos a respeito da caracterização física da área e os principais resultados obtidos apontam que a região possui a maior parte de sua área com alta suscetibilidade à erosão o que demonstra a importância da aplicação deste conhecimento como base de políticas públicas locais que busquem indicar usos de acordo com a aptidão do solo. Este artigo está formatado conforme normas de publicação da Revista Engenharia Ambiental e Sanitária. Este artigo foi aceito para publicação em março de 2020.

No Capítulo 4, é apresentada a análise das modificações ambientais impostas pelas diferentes áreas de influência (agricultura, área urbana e lixão). Estas áreas foram delimitadas após o mapeamento, por sua vez, as informações do levantamento das características morfogenéticas da paisagem possibilitaram determinar os pontos de coleta de sedimentos fluviais. Os testemunhos foram utilizados para determinar as concentrações de metais pesados e o cálculo de índices para determinar suas prováveis fontes, bem como calcular alguns índices que determinam a intensidade dos impactos ambientais. Os principais resultados deste capítulo apontam para importantes modificações causadas especialmente pela área urbana por conta do despejo de esgoto sem tratamento e pela destinação dos resíduos sólidos do município em um lixão.

Já o Capítulo 5 versa sobre a correlação entre os usos dos solos na região e as alterações nas concentrações de alguns metais pesados entre os anos 1985 e 2018. Os resultados desta análise apontam para as principais fontes históricas, além de indicar o momento no qual maior safra de arroz foi desperdiçada por conta de gargalos na infraestrutura do município, como falta de locais de armazenamento da produção e rodovias inadequadas para o escoamento da safra. Além disso, aponta para a perda de áreas de vegetação ciliar com causa provável a abertura de novas áreas para plantio de soja, milho e sorgo. O que ocorre com relativa velocidade nos locais conhecidos como novas fronteiras agrícolas, como é o caso da área de estudo.

E o Capítulo 6 traz a integração da informação levantada nos Capítulos 3, 4 e 5, aponta as principais dificuldades da pesquisa bem como indica algumas perspectivas para futuras pesquisas na região.

1.1.1 Hipótese

A combinação de técnicas de análise de identificação de modificações geoquímicas e a concentração de metais pesados determina a correlação entre uso e ocupação do solo.

Diversas pesquisas buscam entender as dinâmicas ambientais e o modo como o ser humano interfere no ambiente. Nos últimos anos, ficou clara a relação entre as modificações ambientais e as alterações das características ambientais, além do fato de que tais alterações são perceptíveis em áreas que possuem similaridades, como é o caso das bacias hidrográficas.

Nesse contexto, determinar a concentração de metais em sedimentos fluviais pode caracterizar a influência do uso e ocupação do solo, uma vez que o grande fator de influência na composição do sedimento é a erosão, tanto em áreas pristinas, rurais ou urbanas. Então, a concentração dos metais pesados pode ser utilizada na análise de tal influência e determinação dos impactos antrópicos. Além disso, essa concentração pode servir para determinar índices que auxiliam na avaliação de impactos ambientais na bacia hidrográfica. Nessa direção, o mapeamento das características morfométricas, por meio de ferramentas de geoprocessamento, pode facilitar o entendimento da dinâmica ambiental e o modo como a influência antrópica atua na composição do sedimento da área de estudo.

Assim, como reflexo da atividade antrópica de baixo potencial poluidor na Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas, espera-se determinar a distribuição de metais pesados nas áreas de montante e urbana, além de determinar a heterogeneidade espacial.

1.1.2 Objetivos

Apresentar um conjunto de métodos para avaliação de modificações e impactos ambientais para ser aplicado a bacias hidrográficas, por meio da concentração de metais pesados que serão utilizados para determinar as possíveis fontes e impactos ambientais relacionados ao uso e ocupação do solo. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar análise morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas, bem como delimitar suas sub-bacias;
- Propor classificação qualitativa para suscetibilidade à erosão baseada em valores do *Curve Number*;
- Determinar a idade do material e a taxa de sedimentação por meio da datação com ^{210}Pb ;
- Avaliar o grau de contaminação dos sedimentos por meio da concentração de metais pesados;
- Calcular: Índice de Geoacumulação, Fator de Enriquecimento; Fator de Contaminação, Fator Potencial de Risco Ecológico, Índice Potencial de Risco Ecológico e Índice de Carga de Poluição e caracterizar as modificações geoquímicas;
- Identificar as prováveis fontes de contaminação e o impacto ambiental das atividades antrópicas da área de estudo; e
- Definir a correlação entre uso e ocupação do solo e as alterações nas concentrações de metais pesados dos sedimentos fluviais.

1.2 REFERENCIAL TEÓRICO

1.2.1 Formações geológicas da região

A estrutura geológica do estado do Maranhão está relacionada à combinação de transgressões marinhas e movimentos de subsidência e arqueamento que ocorreram entre o início do Paleozóico e o fim do Mesozóico. Os movimentos negativos, que começaram no Siluriano e terminaram no Carbonífero superior, foram responsáveis pelos depósitos de sedimentos marinhos e acúmulo dos arenitos, folhelhos e calcários e então os basaltos de origem continental depositaram-se pelos movimentos epirogênicos positivos até o fim do Mesozóico e formaram a Bacia Sedimentar do Parnaíba (MARANHÃO, 2002; BATISTELLA et al., 2013).

Com relação ao sul do estado, Lopes e Teixeira (2013) descrevem que “os depósitos do Cretáceo deram origem aos arenitos, argilitos e conglomerados da Bacia Sedimentar Sanfranciscana”. Durante a era Paleozóica, durante a Pangeia uma parte foi depositada como os grupos Serra Grande, Canindé e Balsas. Já as formações Mosquito, Pastos Bons, Corda, Grajaú, Codó, Ipixuna, Sardinha e Grupo Itapecuru foram formados pelo grande evento tecnomagmático, resultado da fragmentação da Pangeia que separou a África da América do Sul, resultando em magmatismo e deposição.

Leite (1978) descreveu o ambiente deposicional do Grupo Balsas como fluvial com contribuição eólica e com breves incursões marinhas, de clima semiárido a desértico que deu origem as formações Piauí, Pedra de Fogo, Mutuca e Sambaíba. As rochas variam de idade, entre 318 e 199 Ma, predominam os arenitos, siltitos, folhelhos, calcários e silexitos.

Outras duas formações que ocorrem na BHRDB são as Formações Mosquito, composta por derrames basálticos e a Corda que é formada predominantemente por arenitos depositados sob condições desérticas e por combinações lacustres interdunas e fluvial (RABELO e NOGUEIRA, 2015).

A geomorfologia do estado é caracterizada por baixas superfícies de aplainamento e extensas planícies fluviomarinhas, baixos platôs e chapadas. Sendo que 73,4% da área são representados por rochas paleozoicas e mesozoicas da Bacia Sedimentar do Parnaíba. No centro e sul do estado são encontrados extensos conjuntos de chapadas descontínuas, com cotas que variam de 200 a 800 m de altitude, sendo que as cotas mais altas do sul do estado são resultado do soerguimento continental que ocorreu durante o Cenozóico (FEITOSA, 2006; BATISTELLA, 2013).

A Depressão Interplanáltica de Balsas é um conjunto de superfícies aplainadas coalescentes, com dissecações em colinas planas e ajustadas ao nível de base do Rio das Balsas que possui rede de drenagem dentrítica de baixa a moderada densidade. Na região ocorrem morros testemunhos que dominavam a região sul do Maranhão (BANDEIRA, 2013).

1.2.2 Ocupações do Antropoceno

De acordo com Delanty (2018), o Antropoceno é um conceito temporal no tempo geológico, conhecido como a Idade Humana e é a época em que os seres humanos provocaram uma grande transformação na estrutura física da Terra. “Refere-se a uma época em que o mundo humano e a Terra física entram em uma nova fase”.

O termo, como nome para designar um determinado espaço de tempo na história, é parte de diversas discussões há tempos, vejamos:

O surgimento do conceito do Antropoceno tem sido amplamente discutido na literatura. O termo foi usado pela primeira vez pelo biólogo Eugene F. Stoemer na década de 1980, mas só foi formalizado em 2000, numa publicação conjunta com o Prêmio Nobel de Química, Paul Crutzen, na Newsletter do *International Geosphere-Biosphere Programme* (IBPG) do mês de maio. Nessa comunicação, os autores propõem o uso do termo Antropoceno para a época geológica atual, para enfatizar o papel central do homem na geologia e ecologia, e o início dessa época nos finais do século XVIII, que coincide com o aumento nas concentrações de CO₂ e CH₄, e também, com a invenção da máquina a vapor, em 1784, por James Watt (SILVA E ARBILLA, 2018, p.1621).

Nesse mesmo sentido, Artaxo (2014) descreve a humanidade como uma força com significância global que é capaz de interferir, por exemplo, na composição da atmosfera e em outras características globais.

Silva e Arbilla (2018) fazem uma breve descrição do artigo “Geology of Mankind” publicado na revista Nature por Crutzen em 2002, no qual o autor descreve o homem como uma poderosa força geológica e que sua influência será predominante no futuro, o que deve ser suficiente para distinguir esta nova época, a Idade dos Humanos. Crutzen, prêmio Nobel de Química (1995) é reconhecido mundialmente, seu trabalho sobre a química atmosférica foi desenvolvido junto a Mario F Molina e Sherwood Rowland, no qual discutem o papel do homem nas mudanças climáticas, com ênfase para o século XXI, quando o tema ainda estava no início dos debates.

A história geológica do planeta é dividida em Éon, Era, Períodos e Idades e para definir estes tempos geológicos, a Comissão Internacional de Estratigrafia é a referência mundial e

compõe a União Internacional de Ciências Geológicas este grupo tem como principal objetivo definir as unidades de Escala de Tempo Geológico Internacional.

Para tanto, são necessárias evidências estratigráficas, por exemplo, como explica Silva e Arbilla (2018) no qual o momento de transição entre diferentes tempos pode ser determinado com precisão, como é o caso dos “*golden spikes*” que são posições específicas nos registros sedimentares, definidos por uma base síncrona e representa o mesmo tempo em todos os lugares do planeta. No caso específico do Antropoceno, o problema em determinar qual seria o “*golden spike*” reside na proximidade dos eventos, quando comparado com a escala geológica. Os autores citam a proposição de Ruddiman de que o início do Antropoceno fosse o início do desenvolvimento da agricultura, conhecida como a hipótese do Antropoceno inferior, aproximadamente 8000 anos atrás, uma vez que estas atividades elevaram as concentrações de CO₂, metano e a modificação da paisagem, no entanto, como as atividades da agricultura não ocorreram ao mesmo tempo e com a mesma intensidade no planeta, esta teoria não possui fortes evidências a seu favor.

Ainda de acordo com os autores, outras propostas foram apresentadas por Certini e Scalenghe que propuseram o uso dos solos antropogênicos (solos modificados pelo homem), neste caso o Antropoceno teria início aproximadamente 2000 BP (do inglês *Before Present*). Já outros propõem que o início seja 1945, por conta dos testes nucleares que deixaram sua assinatura radioativa residual nos solos. Todas as propostas são avaliadas pelo Grupo de Trabalho do Antropoceno, no entanto a modificação da Tabela Cronoestratigráfica Internacional não é trivial. Em 2008 iniciaram as discussões e no ano seguinte formou-se o Grupo de Trabalho AWG (do inglês *Antropocene Working Group*), formado por cientistas de diversas áreas e tem como principal objetivo determinar se o Antropoceno é ou não um tempo geológico diferente do Holoceno, além de reunir evidências estratigráficas suficientes para tal. Ainda não há um consenso, são discutidos eventos como a Revolução Industrial pelo uso do carvão, que apesar de apresentar evidências estratigráficas, assim como a agricultura, não ocorreram de maneira síncrona. Então Steffen et al (2015) propuseram um conjunto de parâmetros ambientais e socioeconômicos que foi chamado de a “Grande Aceleração”.

Silva e Arbilla (2018) descrevem que após uma década de estudos, foi publicado o livro “*Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure*” em 2004 sendo que as principais conclusões do trabalho são:

- Os processos biológicos interagem fortemente como os processos químicos e físicos, de tal forma que desempenham um papel fundamental na manutenção do equilíbrio da Terra.

- As mudanças globais vão além dos câmbios climáticos e as atividades antropogênicas influenciam o sistema de igual ou maior forma que as forças naturais, levando a mudanças fora dos limites esperados para as variações naturais.
- Os efeitos estão inter-relacionados e as relações causas-efeitos não são lineares, extrapolando os níveis locais em que acontecem.
- A dinâmica da Terra está caracterizada por umbrais críticos e mudanças abruptas, de forma que as atividades humanas podem, inadvertidamente, causar consequências catastróficas para o sistema.
- A Terra, como sistema, está atualmente fora do intervalo de mudanças esperadas de forma natural (de acordo com o acontecido nos últimos 500.000 anos) e a magnitude e velocidade dessas mudanças não tem precedentes na sua história (SILVA E ARBILLA, 2018, p. 1624).

Os autores destacam a importância do homem como uma força geológica e apontam o problema também para a discussão de políticas e sociais impostas pela ocupação humana.

Alguns parâmetros síncronos que podem ser utilizados para caracterização do Antropoceno, são segundo Silva e Arbilla (2018): “[...] aceleração das velocidades de erosão e sedimentação, perturbações em longa escala dos ciclos do carbono, nitrogênio, fósforo, e outros elementos, aumento do nível dos oceanos e mudanças na biota”.

Com essa discussão surge também o termo “tecnofósseis” como o plástico que hoje é possível ser encontrado inclusive em depósitos sedimentares, tanto terrestres quanto marinhos e suas micropartículas estão presentes em processos físicos e biológicos, como são preservados por longos períodos na natureza, estes serão um marcador antrópico inequívoco, o mesmo pode-se dizer do Plutônio 239 (SILVA E ARBILLA, 2018).

Além dos tecnofósseis, diversos autores utilizam o termo solos tecnogênicos para descrever as mudanças nas camadas e composição dos solos, de acordo com Peloggia et al. (2017) o termo é definido como “um espaço definido onde ocorre um conjunto articulado em movimentação e fluxo de materiais geológicos, envolvendo processos de erosão ou escavação, transporte e deposição ou sedimentação, derivados das próprias formas de uso e ocupação do território, e nos quais a agência humana atua de forma direta ou indireta, com diferentes intensidades e impactos”.

Percebe-se que as modificações impostas pelas atividades humanas não são o ponto chave dessa discussão, mas sim um momento definido. Uma vez que as discussões sobre essa nova Era buscam identificar um momento comum que possa ser identificado em todo o planeta, não é possível afirmar se essa proposta de nova Era será reconhecida. No entanto é importante a reflexão sobre o modo como nós, seres humanos, estamos modificando a paisagem e a natureza nos últimos anos, um modo que somente os fenômenos naturais eram capazes, até bem pouco tempo.

1.2.3 Influências antropogênicas na produção e transporte de sedimentos

Outra discussão, dada pelas atividades antrópicas, é a respeito do conceito de limites planetários, que define o que seriam os limites de uso dos recursos naturais de modo que a humanidade possa garantir, com segurança, as necessidades presentes e futuras, além das questões críticas resultantes da ocupação humana no planeta (ARTAXO, 2014).

Steffen et al., (2015) revisaram o quadro dos limites planetários, e determinou os 9 parâmetros mais relevantes, entre eles, destacam-se aqui: os ciclos biogeoquímicos de nitrogênio e fósforo; mudanças do uso do solo; uso de recursos hídricos; introdução de entidades novas e poluição química. Especialmente por que estes parâmetros possuem influência direta nas mudanças geoquímicas sofridas pelos sedimentos.

Com relação à interferência nos ciclos biogeoquímicos do nitrogênio e do fósforo, Artaxo (2014) descreve que a utilização em larga escala de fertilizantes, que permitiu o aumento da produtividade agrícola, também interfere de maneira negativa, uma vez que a utilização em excesso de nitrogênio e fósforo pela agricultura, é maior que a capacidade de ciclagem natural destes elementos. Além da eutrofização nos corpos hídricos, estes elementos estão atingindo, até mesmo regiões pouco perturbadas como a Amazônia, por meio da deposição por aerossóis.

Por sua vez, no uso do solo há alguns aspectos interessantes, o autor descreve que hoje, cerca de 12% da área do planeta seja dedicado aos cultivos, sendo o limite planetário estimado em 15%. A troca de áreas de floresta por áreas de pastagem reduz a absorção de radiação, no entanto, sabe-se que sem o devido manejo, há perdas de solo e conseqüentemente de nutrientes o que pode causar alterações na produção, deposição e composição química dos sedimentos.

Finalmente, o uso de recursos hídricos pode interferir diretamente na produção de alimentos e outras atividades e necessidades. Hoje a humanidade utiliza cerca de 2600 km³ de água por ano sendo que o limite é de aproximadamente 4000 km³, no entanto, sabe-se que a distribuição da água não ocorre de maneira igual no planeta, então, os problemas são maiores onde há maiores demandas para agricultura e consumo urbano.

1.2.4 Processos erosivos no Cerrado

A erosão é descrita como o transporte de constituintes do solo por forças naturais, especialmente pela água e pelo vento (WHITE, 2009). Diversos são os estudos que buscam avaliar o modo como o solo é modificado por processos erosivos, e de acordo com o autor é possível determinar o quanto um determinado solo é suscetível a erosão por meio da equação

conhecida como Equação Universal de Perda de Solo (EUPS) que considera as propriedades intrínsecas do solo, a declividade, as práticas conservacionistas e o manejo de cultura.

A grande nova fronteira agrícola do país, está em grande parte, no Cerrado o segundo maior bioma do Brasil. De acordo com Rodrigues (2014) é um ambiente bastante heterogêneo o que pode ser atribuído principalmente ao relevo. A diversidade de ambientes é consequência do embasamento geológico, uma vez que o bioma possui representação de praticamente todas as tipologias litológicas e arranjos geoestruturais. O autor destaca que “Esta conformação ambiental confere ao Cerrado uma complexidade extrema, correspondendo a ambientes muitas vezes não aparentados e, por tanto, possuindo particularidades em relação a sua capacidade de suporte às atividades humanas” (RODRIGUES, 2014, p.55).

Ainda de acordo com o autor, já foram identificados diversos fatores, que isolados ou em conjunto, podem contribuir para a degradação e erosão dos solos do Cerrado, como o desmatamento, compactação, uso do fogo, alterações na cobertura do solo entre outros fatores. Essas modificações interferem negativamente, de modo a intensificar os processos erosivos em solos do Cerrado Brasileiro, especialmente por erosão laminar que pode atingir áreas rurais e urbanas, o que segundo ao autor é a principal forma de erosão neste tipo de ambiente.

Farinasso et al. (2006) realizam um estudo sobre a suscetibilidade à erosão dos solos da Bacia Hidrográfica do Alto Parnaíba, que engloba a Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas. Os autores utilizaram a Equação Universal de Perda de Solo combinada com o uso de Sistema de Informação Geográfica (SIG) e concluíram que a distribuição da suscetibilidade à erosão está diretamente relacionada à geomorfologia, sendo que áreas com estimativa de perda superiores a 10 ton/ha.ano estão localizadas principalmente nos divisores das sub-bacias e nas áreas de encostas entre os grandes planaltos da região do Alto Parnaíba. Além de descrever que as áreas com solos litólicos e areias quartzosas possuem altos valores de suscetibilidade à erosão.

Em um estudo sobre a aptidão agrícola, Spera et al. (1999) avaliaram especialmente os Neosolos Quartazênicos do Cerrado que ocupam 15% do bioma. Os autores descrevem que a suscetibilidade à erosão deste tipo de solo é um dos principais fatores limitam seu uso, uma vez que, quando encontrados em relevos suave-ondulado ou ondulado estes solos sofrem erosão assim que é retirada a cobertura vegetal, quanto utilizados para pastagem, ou caso ocorram em cabeceiras de vertentes ou ainda nas margens de mananciais. Nesses casos, a erosão tenderá ao desenvolvimento de voçorocas.

1.2.5 Alterações geoquímicas nos sedimentos

Os sedimentos são constituídos por partículas minerais e matéria orgânica que são transportadas ou depositadas nos corpos d'água. Os processos derivados das atividades antropogênicas industriais e urbanas são responsáveis pela entrada de cargas de elementos tóxicos nas águas superficiais das bacias hidrográficas, e podem afetar a qualidade dos sedimentos. Os sedimentos podem estocar espécies químicas ou, então, atuar como uma fonte secundária de poluição, por meio da disponibilidade de contaminantes ao sistema (POLETO; FERNANDES e BEIER, 2007).

Assim, atividades humanas são refletidas na qualidade de corpos hídricos e estão associadas ao uso e ocupação do solo. A erosão é um reflexo de como o solo é ocupado. Sob determinadas circunstâncias, as taxas de erosão são 100 vezes maiores, com a interferência humana, do que seria apenas considerando-se em termos geológicos (CARVALHO et. al., 2000).

De acordo com Coltrinari (2001), foi no início dos anos 1990 que surgiu a ideia de estabelecer parâmetros, avaliar os componentes naturais e definir a contribuição das ciências da Terra à compreensão das mudanças globais de curto prazo. Durante uma reunião da Comissão de Ciências Geológicas para o Planejamento Ambiental (COGEOENVIRONMENT), foi criado um grupo de trabalho sobre geoindicadores.

O grupo de trabalho tinha como objetivo sistematizar uma lista de geoindicadores, evidências geológicas e geomorfológicas dos processos que originam essas mudanças de curto prazo e além de oferecer informações em diversos intervalos temporais. A definição de geoindicadores definida pelo grupo de trabalho como: “medida de magnitudes, frequência, taxas e tendências de processos ou fenômenos geológicos que ocorreram em períodos de cem anos ou menos em, ou próximo à superfície terrestre e podem apresentar variações significativas para a avaliação e compreensão das mudanças ambientais rápidas”.

Nos últimos anos, os marcadores geoquímicos têm sido amplamente utilizados na compreensão e entendimento do material, tanto orgânico quanto inorgânico, depositados nos corpos hídricos, os quais podem trazer informações quanto à origem do material, bem como ser associados aos processos naturais e antrópicos na bacia hidrográfica (WALLING, 2005; DAVIS e FOX, 2009).

A contaminação do solo e dos sedimentos por metais pesados ocorre também em centros urbanos não industrializados, principalmente pela presença de lixões. No Brasil, de acordo com dados do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2019), 54,8% dos municípios

possuem Plano Integrado de Resíduos Sólidos, esse valor reflete a média nacional, na Região Nordeste apenas 36,3% dos municípios possuem o plano que é uma obrigação desde a publicação da Política Nacional de Resíduos Sólidos em 2010 (BRASIL, 2010).

Os problemas ambientais e de saúde associados aos lixões estão relacionados às suas emissões, que normalmente envolvem os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), metais pesados e Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) (ABRELPE, 2015). A decomposição dos resíduos no lixão ocorre sem nenhum tipo de controle e prevenção; o biogás e chorume produzidos acabam atingindo a atmosfera, os corpos hídricos e as águas subterrâneas. O aporte de metais pesados como As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn, Sc e Sr para o solo e sedimentos, se dá pelo processo de decomposição dos materiais presentes na massa de resíduos ou pela queima, que algumas vezes pode ocorrer de maneira espontânea ou provocada para reduzir o volume no local.

Em sedimentos, o acúmulo de metais a partir da coluna d'água sobrejacente depende de uma série de fatores ambientais externos, tais como pH, força iônica, o tipo e a concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos e da superfície disponível para adsorção causada pela variação da granulometria (POMPÊO et al., 2013).

De acordo com Schmitz (2018), para os sedimentos, não há ainda uma legislação nacional que disponha a qualidade no ambiente natural, exceto a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº454, que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados, tais como os critérios como referências publicações oficiais canadenses pelo Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente – *Canadian Council of Ministers of the Environment*. Nesse sentido, visando a avaliação da qualidade de sedimentos, adotam-se os Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS).

Os perfis sedimentares são uma excelente ferramenta de gestão no sentido de permitir a comparação das concentrações dos elementos dos sedimentos superficiais (as camadas superiores do sedimento, ou seja, a sedimentação mais recente) com os sedimentos mais antigos, chegando até à época de formação do reservatório. Para tanto, além da visualização das concentrações nos perfis, a utilização de uma ferramenta geoquímica associada aos valores basais dos perfis sedimentares propicia uma melhor forma de distinção entre as concentrações geogênicas e as antrópicas (COLTRINARI, 2001; POMPÊO et al., 2013; SCHMITZ, 2018).

1.2.6 Metais pesados

Andrade, Leite e Barcellar (2012) descrevem que além de metais pesados, alguns outros elementos também são denominados como tal, apesar de que alguns possuem densidade menor que 6g/cm^3 , isso acontece por que os elementos apresentam efeitos tóxicos ao meio ambiente. Os autores apontam os principais elementos que são considerados tóxicos como o Arsênio, Cádmio, Cromo, Cobalto, Chumbo, Cobre, Mercúrio, Níquel, Zinco, Ferro, Manganês e Alumínio.

Os autores avaliaram uma área de preservação permanente, com pouca influência antrópica e ainda assim, encontram valores maiores do que os definidos pela resolução da Cetesb (2005) e por este motivo indicam a necessidade de se estabelecer valores-padrões de qualidade do solo de acordo com as características específicas do local avaliado.

De acordo com Costa (2013) o aporte de materiais de origem antrópica pode ocorrer por meio de fontes pontuais ou difusas e que estas fontes fazem com que os valores de concentração de metais possuam concentrações, geralmente, mais elevadas que os valores encontrados em ambientais naturais, que são naturalmente baixas em solos naturais.

No Brasil, a Resolução Conama 420 (Brasil, 2009), determina os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas para solos e águas subterrâneas, além de estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias tóxicas.

A Resolução Conama 420 discrimina três valores orientadores distintos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ) determinado para cada substância e deve ser baseado na análise do solo em condição natural ou com o mínimo de perturbação antrópica; já o Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI) são determinados em avaliação de análise de risco, sendo que VP refere-se à concentração, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea e VI é o valor de concentração acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana considerando um cenário de exposição genérico, a detecção em elevadas concentrações já caracteriza a contaminação.

A Tabela 1.1 mostra os valores orientadores descritos na Resolução 420 para os metais avaliados no presente estudo.

Tabela 1.1: Valores de Referência de Qualidade, CONAMA e valores definidos para algumas localidades do Nordeste.

Substância	Valor de Referência de Qualidade VRQ	Solo (mg.Kg ⁻¹ de peso seco)				VRQ Pernambuco (mg.Kg-1)	VRQ Uruçuí-Preto – PI (mg.Kg-1)
		Prevenção	Investigação				
			Agrícola APmax	Residencial	Industrial		
Arsênio	3,5	15	25	55	150	0,6	-
Chumbo	17	72	180	300	900	12	2,73
Cobre	35	60	200	400	600	5	0,74
Cromo	40	75	150	300	400	35	43,44
Ferro	-	-	-	-	-	s.r.	18,718
Fósforo	-	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	-	-
Manganês	-	-	-	-	-	-	6,12
Níquel	13	30	70	100	130	8,5	0,8
Potássio	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	-
Zinco	60	300	450	1000	2000	34,5	0,46

s.r. sem referência; * Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. ** Valores calculados com base em risco à saúde humana de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 5) e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução Conama 396/2008.

Fonte: Adaptado de Conama 420 (BRASIL, 2009); Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011); Nascimento e Biondi (2013) e Brito et al., (2020).

A resolução prevê ainda, que cada Estado estabeleça seus valores para que sejam consideradas as características locais, entretanto, de acordo com as informações descritas em diversos artigos no 38º volume do Boletim Informativo da SBCS (2013), na época da publicação apenas os estados de São Paulo, Minas Gerais, Pará, Espírito Santo, Rondônia, Mato Grosso, Pernambuco, Sergipe e Paraná estavam com os VRQs determinados ou sendo calculados.

Com relação à situação local, Reis et al. (2017) descrevem que “O Estado do Maranhão somente estimulou a parceria no projeto entre Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Naturais e Universidade Federal do Maranhão, porém sem avanços na pesquisa [...]”. Ainda sobre a situação do Maranhão, Nascimento e Biondi (2013), na época de sua pesquisa, declaram que não eram conhecidas nenhuma ação no sentido do estudo para determinar o VRQs para o estado.

Costa (2013) destaca que os solos são importantes para a manutenção da biodiversidade e para o controle da qualidade das águas superficiais e subterrâneas e que o aporte de metais das atividades antrópicas tanto urbanas quanto industriais são capazes de aumentar as concentrações acima dos valores naturais e que estes elementos podem ser transferidos, por meio dos ciclos biogeoquímicos, tanto para as águas quanto para as culturas o que pode acarretar em risco potencial para saúde humana e para o meio ambiente. O autor destaca ainda, o aumento da concentração de metais, mesmo em locais remotos como é o caso de alguns estudos realizados na região antártica e ártica. Além das atividades urbanas, o autor

aponta também para as atividades agrícolas como fonte, uma vez que estudos em áreas agrícolas demonstram incrementos na concentração de metais relacionados ao tempo de cultivo.

Mortatti, Hissler e Probst (2010) destacam o potencial tóxico dos metais e suas influências nas bacias de drenagem e indicam que os sedimentos fluviais têm sido utilizados como ferramenta para entender o aporte de metais por cargas críticas, além de avaliar o grau de toxicidade de acordo com a concentração encontrada.

Para definir se um solo é contaminado ou não por metais pesados, Costa (2013) aponta a necessidade de utilizar valores de concentração natural, uma vez que estes valores podem ser utilizados como referência para determinar o grau de poluição dos solos ou sedimentos. Além de ajudar a entender o comportamento natural, conhecer as concentrações naturais auxiliar na delimitação de áreas que eventualmente precisem de mais estudos, além de indicar os possíveis caminhos para a remediação do local.

De acordo com Mortatti, Hissler e Probst (2010) os metais são encontrados em diferentes compartimentos ambientais como na água, nos solos, atmosfera, seres vivos e nos sedimentos, apresentam-se em diferentes formas químicas e estão sempre associados ao alto fator de enriquecimento e baixa taxa de remoção. O autor aponta para o fato de que analisar perfis de sedimento permite uma avaliação histórica da concentração e possível origem.

Brito (2017) aponta o uso de fertilizantes, especialmente os ortofosfatados, como principal fonte de contaminação dos solos agrícolas, já que este tipo de produto possui impurezas residuais que podem conter principalmente chumbo, cádmio e cromo em sua composição.

Com relação aos aportes agrícolas, Freitas et al. (2009) avaliaram o potencial de contaminação por Cd e Pb adicionados por fertilizantes fosfatados e sua absorção nas plantas de cultivo. Para exemplificar o problema dos fertilizantes os autores citam a pesquisa de Mortvedt (1987) que observou que o material proveniente de uma rocha fosfática responde naturalmente por 60% do Cd presente em superfostato triplo, além da pesquisa de Bizarro et al. (2008) que encontrou concentrações de Cd de 3% a 13% em fontes aciduladas de P e de 3 a 33% em superfosfatos simples e triplo. Os autores enfatizam que o método mais adequado de monitorar os riscos de contaminação e poluição por estes produtos é por meio da determinação das concentrações diretamente nos fertilizantes. Nas 5 amostras avaliadas, os autores encontraram valores entre 21 e 234 mg.kg⁻¹, que é uma variação bastante importante em termos de potencial de poluição do ambiente natural.

Nicholson et al. (2006), avaliaram o aporte de metais em solos agrícolas na Inglaterra e no País de Gales por meio de diversas fontes e concluíram que os aportes atmosféricos de

quase todos os metais são importantes, no entanto as maiores taxas de aporte de metais ocorreram pela aplicação de biossólidos, mesmo que estes representem 25% do aporte anual. Foram avaliados também o aporte por esterco de gado, resíduos industriais, fertilizantes e outros compostos. Os resultados encontrados pelos autores estão apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Contribuição de diferentes fontes de aporte de metais pesados para solos agrícolas.

Fonte \ Elemento	As (60 T/ano)	Cd (40 T/ano)	Cr (330 T/ano)	Hg (10 T/ano)	Ni (300 T/ano)	Pb (780 T/ano)
Deposição atmosférica	55%	53%	25%	85%	60%	77%
Esterco bovino	26%	-	11%	-	-	6%
Resíduos industriais	-	2%	1%	2%	1%	1%
Biossólidos	5%	4%	24%	9%	9%	14%
Fertilizantes e calcário	14%	30%	38%	1%	12%	2%
Adbos	-	11%	11%	3%	18%	-

Fonte: Adaptado de Nicholson et al. (2006).

Ainda de acordo com os autores, com relação aos aportes de Cu e Zn, do aporte total anual, entre 37 e 40% são provenientes do esterco bovino, entre 39 e 49% provem de aportes atmosféricos e entre 8 e 17% correspondem ao aporte dado pelo uso de biossólidos.

No Brasil, uma fonte antrópica importante a ser discutida são os lixões. A finalização dos lixões foi prevista para 2014 por meio da implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, pela Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010), o que de fato não aconteceu. Em novo esforço, a legislação foi atualizada e os lixões devem terminar até 2021, o que parece pouco provável, de acordo com a Agência de Notícias da Câmara dos Deputados que publicou uma notícia em setembro de 2019, onde afirma que o Brasil ainda tem 3 mil lixões. Considerando que cada um desses lixões esteja em um município, este número corresponde a aproximadamente 54% dos municípios brasileiros que ainda enviam seus resíduos para lixões.

Na região nordeste a situação não é diferente, de acordo com os dados do SNIIS de 2018 (BRASIL, 2018), a região Nordeste possui 588 lixões, o que representa aproximadamente 57% do total de 1037 unidades amostradas no estudo.

De acordo com Huang et al., (2015), dentre os diversos elementos que resultam da decomposição da massa de resíduos, pode-se destacar os seguintes metais pesados: Bário (Ba), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), e Zinco (Zn). Estes podem alterar as características químicas do solo além de provocar diversos danos à saúde.

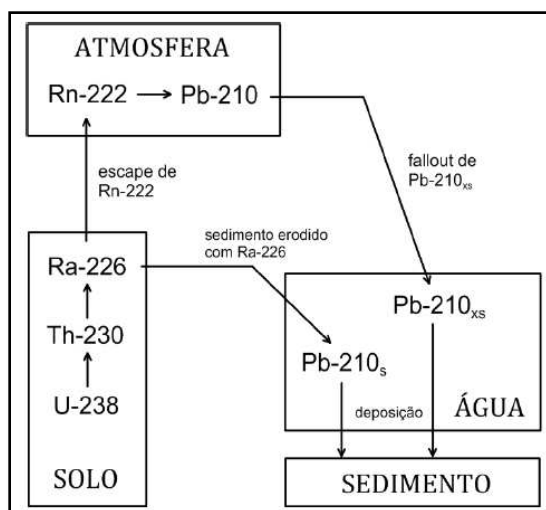
1.2.7 Datação por ^{210}Pb

Por sua vez, uma das ferramentas que possibilitam a caracterização temporal são as técnicas radiométricas, baseadas no decaimento de isótopos radiativos. São formas amplamente utilizadas nos estudos paleolimnológicos. De acordo com Ferreira et al. (2015), em estudos do Quaternário os pesquisadores focam o uso de datações com ^{14}C , e para sedimentos recentes, as datações com ^{210}Pb .

A datação com o ^{210}Pb tem sido difundida entre trabalhos que visam o gerenciamento dos recursos hídricos. Obtém-se resultados satisfatórios e de grande relevância no estabelecimento de um histórico ambiental, referentes à geocronologia de sedimentos com idades de até cerca dos 150 anos, ganhando maior relevância, ainda, quando aplicada em regiões de intensas atividades antrópicas, uma vez que os sedimentos guardam um registro valioso com informações históricas sobre alterações ambientais em razão da atividade industrial (ALEXANDER et al., 1993 *apud* POLETO, FERNADES E BEIER, 2007).

O isótopo de Pb é um dos elementos da série de decaimento do ^{238}U . ^{226}Ra , elemento da série do ^{238}U , decai para ^{222}Rn , um gás que escapa dos sedimentos para a atmosfera e retorna para os solos, sedimentos e água ao decair para ^{210}Pb e sofrer precipitação. A Figura 1.1 mostra o Ciclo Hidro geoquímico do ^{210}Pb (FERREIRA et al, 2015).

Figura 1.1: Ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb . $\text{Pb-210}_{\text{XS}}$ é o ^{210}Pb não suportado, enquanto que Pb-210_{S} é o ^{210}Pb suportado.



Fonte: Ferreira et al, 2015.

Assim, o ^{210}Pb em uma coluna de sedimento é resultante de dois sinais diferentes: o proveniente da atmosfera, que é chamado de não-suportado (*unsupported*) ou alóctone e está

estritamente conectado aos processos sedimentares; e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn , que é o dito suportado (*supported*) (FERREIRA et al, 2015).

Com relação à resolução temporal de modelos de datação com ^{210}Pb , os autores descrevem que, tendo em vista que a meia vida do ^{210}Pb é de 22,3 anos, a resolução temporal é de cerca de 150 anos, já que o limite de detecção do ^{210}Pb não-suportado é alcançado nas amostras com essa idade. Isso se dá pois, após a sedimentação de uma dada camada sedimentar cessa o aporte de ^{210}Pb não-suportado, e com o tempo esse radionuclídeo passa a decair para, eventualmente, após cerca de 7 meias-vidas (no caso, cerca de 150 anos), o sinal da atividade deste radionuclídeo se torna inferior ao limite de detecção da espectrometria γ .

1.2.8 Índices utilizados como ferramenta de análise de modificações geoquímicas: I_{geo} , EF, PLI, Eri, e RI

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}), proposto por Muller em 1969, é um método de análise que compara os valores de metais pesados de uma amostra com os valores para o mesmo elemento encontrados no *background*. Esta é uma ferramenta de análise utilizada há muitos anos em todo o mundo, inclusive no Brasil há diversos estudos usando I_{geo} como base para avaliação de modificações, naturais ou induzidas por atividades humanas, em pesquisas realizadas no Nordeste (BORGER JUNIOR et al., 2008; DE MORAES et al., 2016; DA CONCEIÇÃO et al., 2020) e em outras partes do mundo (KAYEMBE et al., 2018; GUJRE et al., 2020).

Com relação à região Nordeste, o número de pesquisas que utilizaram o I_{geo} é ainda pequeno. Santos (2015) estudou uma área na cidade de Jacobina-BA e com base em alguns metais pesados fez o diagnóstico para a área urbana do município, inclusive com pontos de coleta próximo da barragem de rejeitos de uma mina a céu aberto. O autor avaliou as concentrações de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e encontrou valores de I_{geo} que condizem com algum nível de poluição para Pb, Cr, Hg e Zn. Em suas considerações, o autor descreve que apesar das concentrações serem maiores nas coletas realizadas no período seco, o período chuvoso apresentou o maior fluxo de metais por conta do aumento do escoamento superficial.

Dentre os métodos utilizados para determinar mudanças geoquímicas nos sedimentos, o Fator de Enriquecimento (do inglês *Enrichment Factor* – EF), foi proposto em 1979 por Buat-Menard, conforme descreveu Loska et al., (1997, 2003 e 2004). Este índice avalia modificações,

sendo possível determinar se o aporte é geogênico ou antrópico, já que utiliza valores de referência baseados no *background*, preferencialmente da região.

De acordo com a CETESB (2016) com relação aos valores de referência, para serem utilizados na equação do EF devem representar a concentração basal do elemento, uma vez que é este o princípio do EF, comparar o local avaliado com um local em condição natural ou local não impactado. Ainda, para o elemento normalizador, é recomendado utilizar elementos como Sc, Fe, Al, Mn, Ti, Y e Li, além de que algumas características sejam observadas como: assumir que o elemento tenha fluxo constante crosta-rocha, além de ser uniforme e amplo; não sofrer sinergismo ou antagonismo com outros elementos, além de ser quantificado facilmente e presente em concentrações traço; ser de origem exclusivamente litogênica e não apresentar fontes potenciais de contaminação; ser estável e não sujeitos a influências ambientais, como redução/oxidação, adsorção/dessorção, e outros processos de diagênese e intemperismo e não ser carregado por lixiviação; e por último escolher o elemento por características geoquímicas ao invés de avaliação estatística.

Diversas pesquisas foram realizadas nos últimos anos utilizando o EF para determinar modificações ambientais ao redor do mundo. No Brasil, diversos estudos foram publicados, algumas pesquisas realizadas em bacias e sub-bacias que sofrem influência de áreas urbanas, destacam-se as pesquisas de Aprile e Bouvy (2008), Da Silva et al., (2002) e Machado et al., (2017).

Dois métodos que possibilitam avaliar o risco ambiental da concentração de metais nos sedimentos foram propostos por Hakanson (1980), o Fator de Risco Ecológico (Eri) e o Índice de Risco Ecológico Potencial (RI). O Eri utiliza o valor de resposta tóxica do elemento que é diretamente proporcional ao Fator de concentração do mesmo elemento. Já RI é a soma de todos os elementos avaliados para determinar o valor do potencial risco ecológico que considera a possibilidade dos elementos traços avaliados ingressar e interferir nas cadeias tróficas.

Entre algumas pesquisas realizadas no Brasil e que utilizaram o Eri e RI destaca-se Salles (2018) que avaliou a bacia hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória, no estado do Espírito Santo. Os autores utilizaram o RI em sua área de estudo e não encontraram problemas nas camadas mais profundas dos testemunhos avaliados, somente a camada superficial apresentou valor acima do nível ($RI > 150$) e por este motivo alertam para necessidade de controle para evitar elevações nos valores de RI do ponto coletado na represa Rio Bonito.

Outra pesquisa que utilizou Eri e RI foi o levantamento realizado por Kim (2016) que avaliou o complexo estuarino de Santos e São Vicente. A autora calculou o RI de duas maneiras,

com e sem Mercúrio (Hg) e encontrou diferença significativa nos valores e por isso alerta para o fato de utilizar valores basais fidedignos, já que o Fator de Contaminação é considerado no cálculo dos índices. Por fim, Ramos (2018) avaliou a biodisponibilidade de alguns metais nos sedimentos do rio Ribeira do Iguapé, no estado de São Paulo e por meio do cálculo do Risco Ecológico encontrou moderado risco ecológico para Pb e baixo risco para Zn.

Por meio do desenvolvimento de diversas metodologias na busca do entendimento de como os metais se comportam e afetam o ambiente, Tomlinson et al. (1980) propuseram a utilização do Índice de Carga de Poluição (do inglês *Pollution Load Index* – PLI), de acordo com os autores, o problema inicial dado pela baixa concentração de metais no meio aquoso os fez buscar outro modo de medir e dimensionar a concentração de metais. O sedimento foi então utilizado para tal, no entanto os autores destacam o problema de medir a concentração total, que não reflete a dinâmica das substâncias no ambiente. Então, propuseram avaliar a concentração de metais “trocáveis” ou biodisponíveis. Por mais que a deposição de metais nos sedimentos é afetada por uma série de fatores, os autores acreditam que entendendo as limitações as medições das concentrações de metais em sedimentos fornecem uma indicação aproximada da poluição no local. Um dos objetivos dos autores foi de criar um índice que pudesse ser utilizado por não especialistas e que os valores pudessem ser utilizados para comparar o estado de poluição entre diferentes locais avaliados. O método usa a média de todas as substâncias utilizadas na análise e sua relação com os valores de *background*.

Mizael (2019) avaliou 7 reservatórios no estado de São Paulo, utilizando o RI, sendo que os maiores valores encontrados foram para o Reservatório Rio Grande, onde RI variou entre 12,71 e 484,90. Dentre os reservatórios avaliados, um deles se encontra no complexo Billings, na região metropolitana de São Paulo. O estudo realizado mais próximo da área do presente estudo foi a análise realizada por Brito et al. (2020) que avaliaram a bacia hidrográfica do Rio Uruiçuí-Preto e utilizaram RI para determinar o impacto na região e encontrou RI variando de 46,72 a 155,43, no estudo os autores utilizaram os seguintes metais Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e V.

O PLI foi elaborado inicialmente para aplicação em estuários, no entanto diversos estudos aplicaram em ambiente fluvial e em outras amostras de solo como os estudos de Huang (2015), Mizael (2019), Borah et al. (2020).

Silva (2019) realizou um estudo na Bacia Hidrográfica do Rio Japarutuba, no estado de Sergipe, onde foi avaliada a distribuição de Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Fe e Mn. O autor descreveu que as correlações significativas do Fe e os demais metais indicam que este é o principal carreador inorgânico na distribuição e controle dos metais nos sedimentos. Em sua pesquisa, o

autor descreve ainda que as maiores concentrações encontradas foram para Cr (57,22 µg/g), Cu (33,73 µg/g), Ni (56,44 µg/g), Pb (37,51 µg/g) e Zn (85,93 µg/g) em apenas em 4 dos 20 pontos avaliados. As elevadas concentrações podem estar associadas à agroindústria, extração de petróleo, efluentes urbanos, cultura de cana-de-açúcar e mineração. Ainda, é destacado o fato de que sedimentos arenosos tendem a apresentar teores de metais relativamente baixos. Isto se dá pela menor área de superfície específica dos grãos de areia. No estudo foram utilizados EF e I_{geo} somente no ponto que apresentou maior variação, então EF para Cu (1,91), Zn (1,77), o autor relaciona os valores elevados às principais atividades do local, extração mineral e despejo de esgotos sem tratamento. O autor destaca ainda que o acúmulo pode estar associado ao carregamento de partículas para o leito, devido à intensa atividade agrícola (agrotóxicos e fertilizantes) e atividade de mineração na região.

No estudo de Rios (2018) que avaliou a distribuição e fracionamento geoquímico de metais no estuário do Rio Jaguaribe (CE) para tal utilizou Cu, Zn e Ba para determinar I_{geo} e EF para o material local e encontrou pouco enriquecimento para Cu e Zn e nenhum enriquecimento para Ba. No entanto, com relação ao I_{geo} , a autora encontrou valores de moderadamente à fortemente poluído para os 3 metais avaliados.

Em áreas próximas a área de estudo, destaca-se o trabalho de Brito et al, (2020) que estudaram a distribuição e concentração de metais pesados na Bacia Hidrográfica do rio Uruçuí-Preto. A área é coberta por solos sedimentares, possui Gleissolos, Latossolos e Argissolos, sendo os principais usos do solo: agricultura, áreas urbanas e vegetação nativa com parte coberta pelo Cerrado e parte pela Caatinga. Os autores relatam que, dentre os estudos que avaliaram concentrações de metais em sedimentos para determinar possíveis modificações, não há quaisquer estudos sobre as bacias hidrográficas de áreas do Cerrado que estejam na área das novas fronteiras agrícolas. O objetivo dos autores foi determinar as concentrações de BA, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn para propor Valores de Referência de Qualidade (VRQ), especificamente para a bacia hidrográfica estudada, os valores referem-se a valores totais pois foram extraídos com o método 3051-A da USEPA.

Os solos agrícolas avaliados por Brito et al. (2020) apresentaram as seguintes concentrações máximas ($mg\ kg^{-1}$), em ordem decrescente: Fe (27.067), V (65,26); Cr (55,66), Mn (6,89), Ba (5,21), Zn (3,56), Pb (2,69), Cu (2,14), Sb (1,55), Mo (1,32), Ni (0,912), Cd (0,06) e Co (0,00008). Os autores ressaltam que os valores encontrados nos solos utilizado em cultivos são maiores do que os encontrados nas áreas naturais avaliadas, o que indica que o aumento dos valores está relacionado com as práticas de cultivo, principalmente por que as áreas onde foram coletadas amostras de solo para representar a agricultura não possuem histórico industrial ou

de despejo de esgotos. Ainda que apresentem valores mais elevados que das áreas naturais, as VRQ determinados estão próximos ou abaixo dos valores de prevenção determinados pela Resolução Conama 420. Os valores para VRQs determinados pelos autores para a Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto são (mg kg^{-1}): Cu (0.74), Pb (2.73), Sb (< 0.0007), Cr (43.44), Zn (0.46), V (47.83), Ba (9.11), Cd (0.05), Ni (0.80), Mo (0.34), Co (< 0.00008), e Fe (18,700).

Por fim, os autores destacam a importância de utilizar valores de referência para o monitoramento ambiental, especialmente em áreas de solos sedimentares do Cerrado que são hoje, a nova fronteira agrícola do país e com isso evitar a contaminação dos alimentos produzidos nestas áreas.

Os estudos que buscaram avaliar a concentração e/ou os VRQ para os solos da região nordeste estão compilados na Tabela 1.3:

Tabela 1.3: VRQS de diferentes Estados da região Nordeste

Metais avaliados no presente estudo	RN Preston et al, (2014)*	PE CPRH n° 7 (2014)*	PB Almeida Junior et al. (2016)*	PI Brito (2017)*	AL Moura (2018)**
As	-	0,6	-	-	0,66
Cr	60,94	35	11,22	43,44	42,93
Cu	13,69	5	28,81	0,74	19,06
Fe	-	-	18,74	18718,65	28726,62
Mn	-	-	350,83	-	591,65
Ni	19,84	9	9,12	0,8	17,69
Pb	16,18	13	10,01	2,73	19,35
Zn	23,85	35	23,16	1,28	26,16

* (mg kg^{-1} ; P75) ** (mg kg^{-1} ; P90)

Fonte: Adaptado de: Preston et al. (2014); CPRH (2014); Almeida Junior et al. (2016); Brito (2017); e Moura (2018).

Os estudos sobre os VRQ podem ser úteis na avaliação das concentrações de metais pesados, até que outros estudos, mais regionais para onde não estejam disponíveis, estes valores podem servir como orientadores.

1.2.9 Características geoquímicas da região

O Serviço Geológico do Brasil, antiga Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), realizou diversas análises nas rochas da região, através do Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba, Integração Geológico-Metalogenética (LIMA e LEITE 1978). Dentre os produtos desse levantamento, destacam-se as análises realizadas no material rochoso da área de estudo. A média dos valores encontrados para as formações geológicas do local foi utilizada com valores de *background* para o cálculo dos

diversos índices avaliados na presente pesquisa. A Tabela 1.4 apresenta as concentrações dos metais avaliados neste estudo em diversos pontos da BHRDB.

Tabela 1.4: Concentrações de metais pesados do material rochoso da BHRDB.

Amostra ID	As	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	Zn
FAR917	n.d.	20	6.495	0.3	n.d.	150	17.495	0	8.495	4
FAS322	n.d.	30	14	2	n.d.	300	65	0	9.99	85
FAS323	n.d.	20	19.5	2	n.d.	20	14.5	0	10	30
FAS011	n.d.	n.d.	100	30	n.d.	n.d.	700	150	n.d.	30

n.d.- não detectado.

Fonte: Adaptado de Lima e Leite (1978).

A escassez de informação sobre as concentrações de metais em bacias sedimentares do Cerrado é destacada por Brito et al. (2020) que relata a falta de estudos desse tipo para a região.

1.2.10 Modificações no uso do solo na região sul do Maranhão

Bandeira (2013) descreve que os Latossolos encontrados na região respondem bem à aplicação de corretivos e fertilizantes, apesar se serem solos pobres, bem drenados, muito profundos e mecanizáveis, localizados nos topos planos dos baixos platôs, há ainda algumas manchas de Luvisolos Crômicos que possuem boa fertilidade natural que ocorrem sobre as superfícies aplainadas. Estes dois tipos de solos são os principais responsáveis pela região ser considerada a nova fronteira agrícola do sul do estado do Maranhão.

As modificações iniciaram nos últimos 20 anos com a chegada de diversas famílias vindas do Sul do Brasil que utilizam de policultura comercial, principalmente soja, milho, sorgo e algodão. O autor, destaca que na depressão interplanáltica de Balsas, predominam os Neossolos Quartzarênicos, que são profundos, excessivamente drenados e possuem baixa capacidade de retenção de nutrientes e umidade, além dos Latossolos Amarelos distróficos. A área tem sido foco nos últimos anos, devido a expansão da atividade agrícola na região. As grandes manchas de campos naturais do topo das chapadas está se convertendo em áreas para cultivo de grãos por meio de agricultura mecanizada, o que vem acontecendo especialmente no eixo da cidade de Balsas.

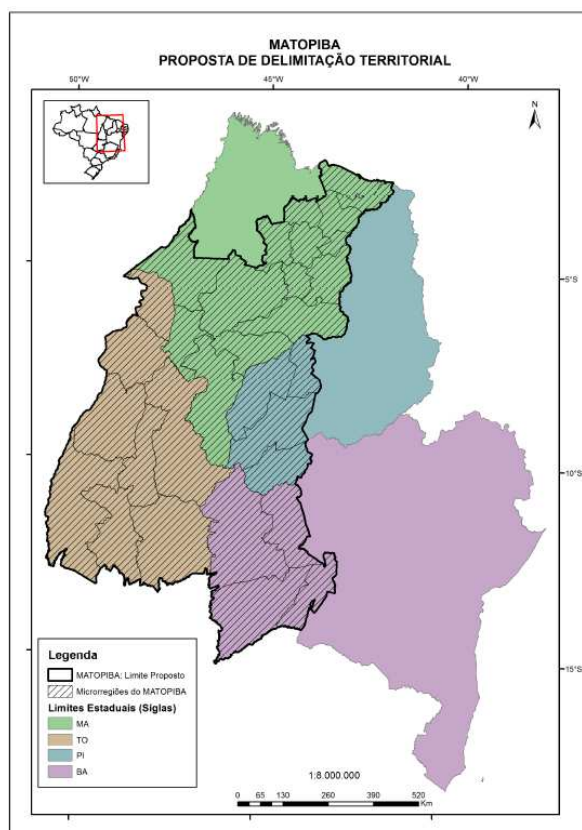
A cidade de Balsas está localizada na região conhecida como MATOPIBA o nome tem origem na inicial dos estados que compõe a área: Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia e ocupa uma área com cerca de 73 milhões de hectares.

Segundo de Miranda, Magalhães e Carvalho (2014) a ocupação da área, no geral, ocorreu não por meio de desmatamentos significativos, mas por meio de mudanças no uso e na condição fundiária das terras. O uso da tecnologia de agricultura mecanizada e irrigação para o cultivo permitiu a ocupação de locais antes utilizados como áreas de pastagem extensiva e áreas de campos e cerrados.

A ocupação da região não acontece somente pela implementação da agricultura mecanizada, tendo em vista que nos últimos 20 anos foram criadas ou legalmente atribuídas “um número muito significativo de unidades de conservação, terras indígenas, áreas quilombolas, projetos de regularização fundiária e assentamentos de reforma agrária”.

A delimitação territorial do MATOPIBA foi realizada por um grupo composto por membros do Ministério do Desenvolvimento Agrário, Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA) e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Foram utilizados procedimentos numéricos e cartográficos confrontados com imagens de satélite para analisar o território, dados agroecológicos e socioeconômicos. Com isso foi possível delimitar o território para futuro planejamento da região (DE MIRANDA, MAGALHÃES e CARVALHO, 2014). A Figura 1.2 apresenta o limite geográfico do MATOPIBA.

Figura 1.2: Delimitação territorial do MATOPIBA e as 31 Microrregiões Geográficas do IBGE que o compõe.



Fonte: De Miranda, Magalhães e Carvalho, 2014.

A delimitação oficial do MATOPIBA aconteceu por meio da publicação do Decreto nº 8447 de 6 de maio de 2015 (BRASIL, 2015) onde ficou estabelecido o Plano de Desenvolvimento Agropecuário do MATOPIBA. O Decreto objetivou a promoção e a coordenação de políticas públicas voltadas ao desenvolvimento econômico sustentável da agricultura e pecuária.

Com relação a vegetação e aos solos da região Lumbreras et al. (2015) descrevem que a vegetação da região é predominantemente composta por cerrado e que a área ocupada pela agricultura está relacionada ao cultivo de soja, algodão, arroz, feijão e milho safrinha. Os solos da região são compostos por Latossolos, Argissolos, Plintossolos Pétricos, Neossolos Quartzarênciso Oróticos, Neossolos Litóticos e Cambissolos que ocupam 72,6% da área. Em menor proporção ocorrem Luvisolos, Nitossolos, Vertissolos, Chernossolos e Neossolos Regolíticos que juntos somam 2% da área. Nas áreas com restrições de drenagem, baixadas, ocorrem Plintossolos Arfilúviso e Háplicos, Gleissolos, Planossolos Neossolos Flúvicos, Neossolos Quartzarênicos Hidromórficos e Organossolos. Os afloramentos rochosos cobrem 1,5% do território. Os Latossolos são os mais abrangentes e ocupam 31,1% da região do MATOPIBA. Do mesmo modo que há grande variação de tipos de solos também variam suas aptidões agrícolas, alguns possuem boas condições físicas para o desenvolvimento radicular e ao mesmo tempo possuem baixa fertilidade natural, além de grande diversidade climática o que reflete diferentes qualidades e vulnerabilidades do solo. O maior cuidado deve estar relacionado ao uso indicado de acordo com cada área para que possam ser minimizados os problemas de erosão relacionados aos solos de textura leve da região.

Pereira, de Castro e Porcionato (2018) apontam que a região do MATOPIBA possui boas condições para agricultura já que contam com extensas áreas planas, mas que o potencial de produção do solo de baixa fertilidade natural, depende de adubação complementar, geralmente química. Além da necessidade de adubação outro problema apontado pelos autores está relacionado a necessidade de investimentos em infraestrutura para que a produção possa ser escoada. As principais atividades econômicas da região são o agronegócio, setor industrial (ligado a cadeia do agronegócio) e os serviços. Entre os anos de 2000 e 2013, o agronegócio cresceu 365%, o setor industrial cresceu 684% e o setor de serviços cresceu 569%. Do mesmo modo houve crescimento, principalmente na produção de soja, que cresceu 291%, alcançando 8,6 milhões de toneladas em 2014. Em contrapartida, o arroz que respondia por 52,5% da produção total na região em 1990, em 2014 representava somente 6% da produção total.

Com relação à dinâmica populacional, especificamente com relação à cidade de Balsas, Mangabeira, Magalhães e Daltio (2015) descrevem que a população urbana em 1991

era de 43.865 habitantes, em 2000 passou para 69.922 habitantes e em 2010 para 96.579 habitantes o que resulta em taxa de crescimento de 12,017%, no mesmo período a população rural diminuiu 20,13%, essa redução está relacionada à mecanização rural. Com relação ao PIB da região, o Maranhão é o estado com o maior percentual do PIB, respondendo por 41,08%, no entanto quando a avaliação do Produto Interno Bruto (PIB) é per capita o estado do Maranhão é o que apresenta o menor PIB per capita entre os estados do MATOPIBA.

Estes expressivos dados de aumento populacional e de produção agrícola na região indicam a necessidade de estudos de diagnóstico da situação ambiental atual para que estas informações possam ser utilizadas como base para a tomada de decisão com relação às propostas de políticas públicas que visem a conservação do ambiente natural alinhado ao desenvolvimento necessário da região.

1.2.11 Importância do mapeamento de bacias hidrográficas para a análise ambiental

De acordo com Abreu e Vaz (2018) uma das principais ferramentas de análise ambiental é o estudo de bacias hidrográficas, especialmente por que atividades humanas que geralmente acontecem ao longo do curso dos corpos hídricos, acabam por afetar áreas e comunidades à jusante. O que torna o estudo das bacias hidrográficas um passo primordial que auxiliará no entendimento da dinâmica hidrológica da região.

Neste mesmo sentido, Novais (2015) descreve que a análise espacial das bacias hidrográficas permite determinar as entradas e perdas de água do sistema o que possibilita a proposição de medidas de mitigação e conservação específicas para a área avaliada.

Machado e Torres (2012) descrevem a convergência de diversas áreas de estudo para a adoção da bacia hidrográfica como unidade de análise e planejamento que faz com que a bacia hidrográfica seja a unidade territorial mais adotada nos estudos ambientais.

Spanghero et al (2015) definem a bacia hidrográfica “[...] como uma superfície contornada por divisores topográficos, onde as águas precipitadas e as emersas de nascentes escoam superficialmente para e por uma rede hidrográfica comum, a bacia possui um curso d’água principal que apresenta desembocadura identificável”. Os autores destacam a importância do detalhamento do mapeamento das bacias, para que seja possível identificar suas características fundamentais que servirão de base para estudos hidrológicos, ecológicos e geológico-geomorfológicos. Os autores foram motivados a realizar o mapeamento da área, localizada no sul da Bahia por não haver qualquer base de dados com detalhe adequado para análise ambiental do local.

Silva e Rosa (2007) descrevem que os dados de sensoriamento remoto aliados às técnicas de geoprocessamento para armazenagem, manipulação e espacialização dos dados constituem importante recurso para o monitoramento e gestão dos recursos naturais das unidades espaciais delimitadas pelas bacias hidrográficas. Os autores ressaltam ainda que a coleta de dados em campo por vezes é onerosa e que o uso de técnicas de sensoriamento remoto facilita a coleta de uma grande quantidade de dados para realização de estudos ambientais.

Nesse sentido, a utilização de informações geográficas para o mapeamento e caracterização de recursos hídricos por meio de softwares podem facilitar o planejamento e utilização das águas. Machado e Torres (2012, p. 47) ressaltam que “a análise morfométrica abrange um grande número de parâmetros que permitem melhor caracterizar o ambiente de uma bacia, sua predisposição à ocorrência de alguns eventos e sua incompatibilidade com certas atividades humanas e/ou com alguns modelos de uso e ocupação do solo”.

As mudanças no ocorridas no interior das bacias de drenagem podem ter causas naturais, entretanto, nos últimos anos, o homem tem participado como um agente acelerador dos processos modificadores e de desequilíbrios da paisagem (CUNHA e GUERRA, 2016, p. 354). Ainda de acordo com os autores, o desequilíbrio ambiental nas bacias hidrográficas tem sido intensificado por ocupação desordenada, práticas agrícolas, desmatamento, urbanização e superpastoreio decorrentes de políticas e incentivos governamentais.

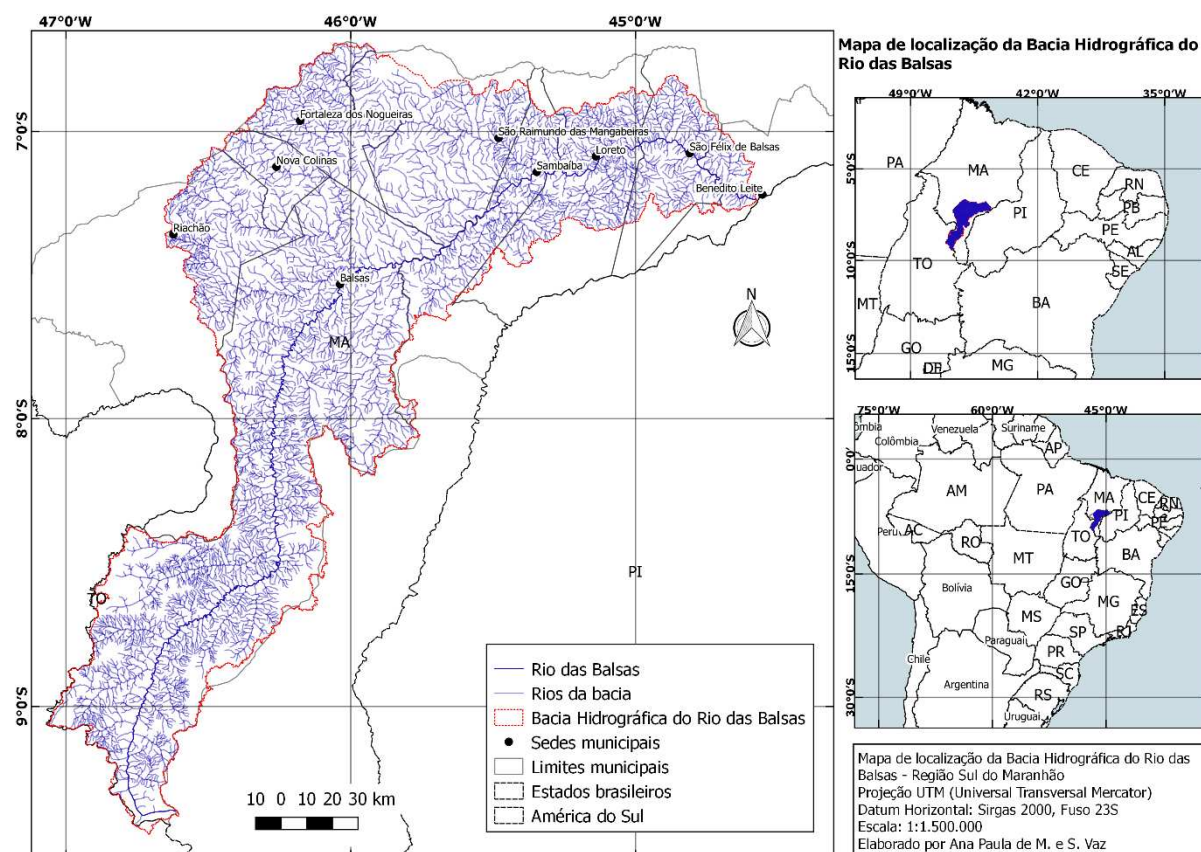
CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1 Caracterização da área de estudo

A cidade de Balsas, fundada em 1918, localizada no sul do estado do Maranhão (Figura 2.1), possui população estimada em 93 mil habitantes conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016), sendo que 77,75% da população vive na área urbana do município.

Figura 2.1: Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas.

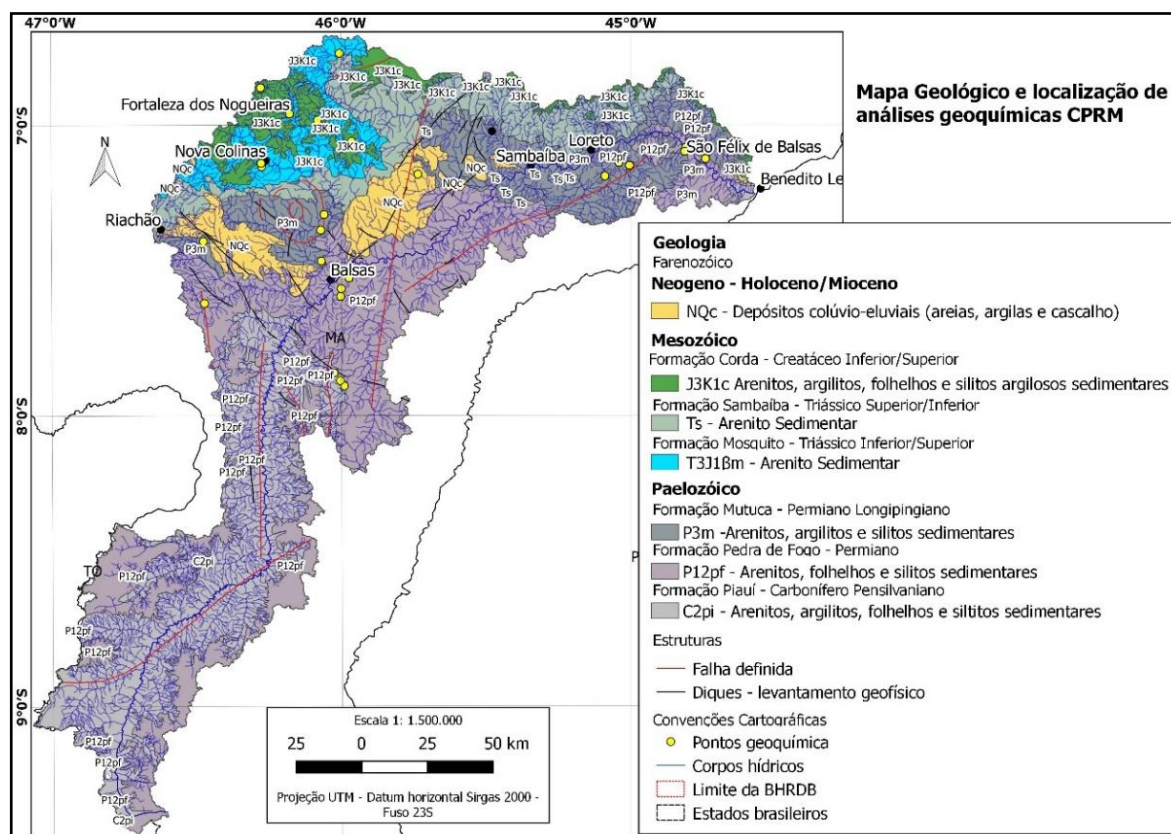


Fonte: A autora (2020).

A área de estudo está inserida no Grupo Balsas que é composto por rochas das formações Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba. Essas formações afloram na porção central e em todo o sul do estado do Maranhão (BANDEIRA, 2013).

A Figura 2.2 mostra o Mapa Geológico da área de estudo e a localização de pontos onde foram realizadas análises geoquímicas pela Companhia de Prospecção Mineral (CPRM), as coletas e análises foram realizadas na região, antes do ano de 2012 e por conter informações sobre a concentração de metais, será usada como informação base para a comparação de metais pesados. Bandeira (2013) descreve que as rochas sedimentares ocupam aproximadamente 98% do estado do Maranhão, englobando os domínios tectônicos das bacias sedimentares (Parnaíba, Sanfranciscana e São Luís) e as coberturas Superficiais Cenozóicas.

Figura 2.2: Mapa Geológico e localização de análises geoquímicas CPRM.



Fonte: Adaptado de Bandeira 2013.

2.1.2 Mapeamento da área de estudo e análise dos dados de erosão

A primeira etapa desta pesquisa consistiu no mapeamento da área para então delimitar áreas de influência e os pontos de coleta dos testemunhos. Apesar de a BHRDB estar em sua totalidade no território do Estado do Maranhão, até o momento que esta pesquisa foi finalizada, não havia qualquer base cartográfica ou de dados com informações sobre a área.

Os dados hidrográficos foram compostos por arquivos da Bacia Hidrográficas do Atlântico, trecho Norte/Nordeste e do Rio Tocantins (escala 1:1.000.000). Inicialmente foi

utilizada somente os dados da Bacia do Atlântico, trecho Norte e Nordeste, mas a hidrografia da Bacia Hidrográfica do RDB não estava completa, logo foi necessário combinar os dados das duas bacias. Os dados hidrográficos obtidos na base de dados *HidroWeb* possui menor densidade de cursos de água, há uma outra fonte de dados, também da ANA, do projeto *GeoNetwork* metadados, onde é possível fazer o download da Base Hidrográfica Ottocodificada (BHO) da Bacia do RDB, esta base de dados possui densidade fluvial mais elevada quando comparada com a base hidrográfica disponível no *HidroWeb*.

Para a modelagem das bacias e sub-bacias foram utilizados os dados do *HidroWeb*, já os cálculos dos índices físicos da bacia foram realizados com base nos dados da BHO da Bacia do Rio Parnaíba. Outra diferença encontrada entre as duas bases de dados é que a primeira possui informações quanto aos nomes dos corpos hídricos, já a segunda possui somente informações sobre a ottocodificação. Ambos arquivos são georreferenciados, de representação linear unifiliar do fluxo principal de um corpo hídrico e a codificação de curso de água deriva da codificação de bacias hidrográficas de Otto Pfafstetter.

No ambiente do QGIS as sub bacias obtidas na base *HidroWeb* foram unidas em uma única camada vetorial e recortada, tendo como camada máscara um polígono de mesma extensão da camada ASTER AG100V003 (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Refection Radiometer*) a imagem ASTER foi obtida por meio de cadastro e download no site *Glovis*, do USGS (*United States Geological Survey*).

Para a delimitação das bacias hidrográficas foram utilizadas ferramentas do complemento GRASS do QGIS (versão 2.18), como o “*r.watershed*”. O algoritmo faz a delimitação automática de bacias hidrográficas com base um arquivo raster (Modelo Digital de Elevação MDE) e arquivo vetorial (base hidrográfica). Para a configuração do algoritmo o tamanho de célula definido foi de 1.000.000 pixels que representa aproximadamente 1% do tamanho total (linhas x colunas) do MDE ASTER.

O algoritmo delimita as bacias hidrográficas com base no tamanho determinado e o resultado é um raster que contém as áreas de todas as bacias e sub-bacias delimitadas. Para definir quais são as sub-bacias que formarão a bacia principal, foi realizado o procedimento de “vetorização” do raster o que resultou em um arquivo vetorial com todos os polígonos referentes às sub-bacias. A área de interesse foi selecionada e então foi possível delimitar a bacia hidrográfica principal, no caso, a Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas e suas sub-bacias.

Com base nos dados da delimitação foi possível extrair os dados necessários para realização da caracterização morfométrica, para tanto, foram utilizados os cálculos descritos em Tonello et al. (2006), Teodoro et al. (2007), Oliveira et al. (2010), Torres e Machado (2012),

Calil et al. (2012) e Ferrari et al. (2013). De acordo com Tonello et al. (2006) as características morfométricas podem ser divididas em: Características geométricas, características do relevo e características da rede de drenagem.

Para a obtenção dos dados relativos às áreas das bacias e sub-bacias da BHRDB, bem como perímetro, curvas de nível equidistantes 20 metros, e comprimento das curvas de nível, todo o processamento foi realizado com dados brutos no ambiente no QGIS.

De acordo com Oliveira et. al. (2010), o coeficiente de compacidade (K_c) relaciona a forma da bacia com um círculo e constitui uma relação entre o perímetro da bacia e a circunferência de um círculo de área igual à da bacia (Eq. 2.1).

$$K_c = 0,28 \times \frac{P}{\sqrt{A}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde:

K_c – coeficiente de compacidade;

P – é o perímetro; e

A – Área de drenagem.

Oliveira et. al., (2010), descrevem que as bacias hidrográficas cuja forma se aproxima à de uma circunferência, tendem a proporcionar a conversão do escoamento superficial para um trecho pequeno do rio principal, logo, quanto mais próximo de 1 for este índice maior a potencialidade de picos de enchentes ocorrerem na bacia.

Diferentemente do K_c o Fator de forma relaciona a forma da bacia com a forma de um retângulo, correspondendo à razão entre largura média e o comprimento axial da bacia, para obtenção desse índice temos a Eq. 2.2.

$$F = \frac{A}{L^2} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde:

F – Fator de forma;

A – Área de drenagem; e

L – comprimento do eixo principal.

O Índice de circularidade (IC), da mesma forma que o K_c , tende para a unidade à medida que a bacia se aproxima da forma circular e diminui se a forma for mais alongada, para determinar o IC foi utilizada a Eq. 2.3.

$$IC = \frac{12,57 \times A}{P^2} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde:

IC – Índice de circularidade;

A – Área de drenagem; e

P – Perímetro.

Para determinar a declividade da área da BHRDB, o MDE foi utilizado para obtenção das informações referentes a declividade do terreno. Para tanto, o primeiro passo foi preencher os *pixels* vazios por meio do algoritmo “*r.fillnulls*”, este algoritmo faz uma interpolação com base nos dados dos “vizinhos” próximos para os *pixels* que não contêm informação.

Com base no raster resultante a declividade foi extraída em porcentagem. Antes da transformação das áreas do raster em polígonos para determinar a área de cada percentual de declividade a imagem foi reclassificada para que as porcentagens de declividades fossem delimitadas em apenas 6 classes, conforme descrito no Manual Técnico de Pedologia do IBGE (OLIVEIRA, 2007), como mostra o Quadro 2.1.

Quadro 2.1: Fases de relevo

Fase de relevo	Descrição	Declividade	Código RGB utilizado no mapa
Plano	Topografia lisa ou horizontal, onde os desnivelamentos são muito pequenos	< 3%	139-209-0
Suave ondulado	Topografia ligeiramente movimentada, constituída por conjunto de pequenas colinas ou outeiros, ou sucessão de pequenos vales pouco encaixados (rasos), configurando pendentes	De 3 a 8%	255-255-0
Ondulado	Topografia relativamente movimentada, constituída por conjuntos de medianas colinas e outeiros, ou por interflúvios de pendentes curtas, formadas por vales encaixados, configurando pendentes ou encostas com declividade característica	De 8 a 20%	255-191-0
Forte ondulado	Topografia movimentada, com desniveis fortes, formadas por conjunto de outeiros ou morros, ou por superfície entrecortada por vales profundos, configurando encostas ou declives com declividade característica	De 20 a 45%	255-128-0
Montanhoso	Topografia vigorosa, com predomínio de formas acidentadas, usualmente constituídas por morros, montanhas, maciços montanhosos e alinhamentos montanhosos, apresentando desnivelamentos relativamente grandes e declives fortes ou muito fortes	De 45 a 75%	255-64-0
Escarpado	Áreas com predomínio de formas abruptas, compreendendo superfícies muito íngremes, também chamados de aparados, itaimbés, frentes de cuestras, falésias e vertentes de declives muito fortes	> 75%	0-0-0

Fonte: OLIVEIRA, 2007.

De posse do raster de declividade reclassificado, o mesmo foi recortado com as máscaras das sub-bacias. Como é necessário saber a área de cada uma das declividades de acordo com a classificação da EMBRAPA, utilizou-se o algoritmo “*r.report*” para obtenção dos percentuais de declividade da área para cada uma das classes.

Torres e Machado (2012) descrevem a importância de identificar a declividade média de bacias hidrográficas, uma vez que esta controla a velocidade do escoamento superficial. Para

determinar a interferência da declividade usa-se a Declividade Média (Dm ou H) que é calculada pela Eq. 2.5.

$$Dm = \frac{\sum LCn \times \Delta h}{A \times 100\%} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde:

Dm – é a declividade média

$\sum LCn$ – é a soma, em km, dos comprimentos de todas as curvas de nível;

Δh – é a equidistância em km, entre as curvas de nível; e

A – é a área da bacia em km².

Os dados altimétricos foram obtidos por meio de observação das curvas de nível, sendo realizadas leituras na nascente e foz do rio, bem como nos locais onde as sub-bacias se encontram. De acordo com Calil et. al., (2012) a Amplitude Altimétrica (Hm) é calculada pela Eq. 2.6.

$$Hm = H_{m\acute{a}x} - H_{m\acute{i}n} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde:

Hm – amplitude altimétrica;

$H_{m\acute{a}x}$ – maior cota altimétrica; e

$H_{m\acute{i}n}$ – menor cota altimétrica.

A Relação do Relevo (Rr), citada por Calil et. al., (2012) fornece indicativos de propensão a sofrer enchentes, uma vez que o cálculo estabelece uma relação entre a amplitude altimétrica e o comprimento do rio principal (Eq. 2.7).

$$Rr = \frac{Hm}{Lt} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Onde:

Rr – Relação do relevo;

Hm – amplitude altimétrica; e

Lt – comprimento total do rio principal.

O Índice de Rugosidade (Ir), relaciona-se com a declividade e com a amplitude altimétrica (Eq. 2.8), este índice foi utilizado nas pesquisas de Calil et. al., (2012) e Ferrari et. al. (2013).

$$Ir = H_m \times D_d \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Onde:

Ir – Índice de rugosidade;

Hm – amplitude altimétrica; e

Dd – Densidade de drenagem.

O Coeficiente de Rugosidade (Cr) é uma relação diretamente proporcional entre Dd e Dm (Calil et. al., 2012; Ferrari et. al., 2013), conforme mostra a Eq. 2.9.

$$Cr = D_d \times D_m \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Onde:

Cr – Coeficiente de rugosidade;
 Dd – Densidade de drenagem; e
 Dm – Declividade média.

O comprimento do rio principal é definido como a distância que se estende ao longo do curso de água principal, desde a desembocadura (foz) até a sua nascente. Que de acordo com Machado e Torres (2012) podem ser obtidas por técnicas de geoprocessamento. Para obtenção do comprimento do rio principal, foram utilizados os dados obtidos no site da ANA, projeto *GeoNetwork*. Uma nova camada foi criada contendo somente o curso principal do RDB.

O comprimento axial é uma linha reta entre a foz e a nascente do rio, os comprimentos axiais foram determinados para a bacia principal e para cada uma das sub-bacias, por meio da criação de um novo *shapefile* de linha, após a criação de cada *shapefile*, o comprimento das linhas foi obtido por meio da tabela de atributos, usando a calculadora de campo.

O comprimento dos cursos de água foi determinado por meio do *plugin Groupstats*, no qual é possível realizar a soma das feições que representam os cursos hídricos. Como a presente pesquisa utilizou duas bases de dados, para a soma dos comprimentos dos cursos de água utilizou-se a base de dados obtidas no site do projeto *GeoNetwork* que possui maior densidade de corpos hídricos, esta opção foi feita para que os resultados sejam os mais próximos da realidade da bacia.

A Densidade de Drenagem (Dd) é utilizada para entender o comportamento da bacia hidrográfica (Eq. 2.10), quanto ao maior ou menor escoamento superficial que será proporcional a uma maior ou menor susceptibilidade à processos erosivos.

$$Dd = \frac{L_t}{A} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Onde:

Dd – densidade de drenagem;
 Lt – é o comprimento total dos canais; e
 A – Área.

Torres e Machado (2012) citam as pesquisas de Granell-Pérez (2001, p. 92) e de Rocha e Kurtz (2001) que descreveram que Dd alta pode ser usada como indicador de maior disponibilidade hídrica e que podem indicar também rochas e solos pouco resistentes, solos impermeáveis, com pouca cobertura vegetal ou de relevo acidentado. Já Dd baixa pode indicar escassez hídrica, rochas resistentes, solos com alta infiltração, cobertura vegetal densa ou relevo suave.

Os autores indicam ainda que a avaliação da Dd pode retratar o relevo, uma vez que quanto mais desenvolvida a rede de drenagem, maior será a capacidade de remoção de sedimentos, no entanto, este parâmetro não retrata os processos erosivos em encostas, mas

pode-se estimar que a suscetibilidade à erosão seja proporcional ao grau de desenvolvimento da rede de drenagem. Outra informação importante que pode ser obtida por meio da Dd é a suscetibilidade a enchentes, quanto maior for o valor, maior será a possibilidade de enchentes, e vice-versa. Beltrame (1994) qualificou os valores obtidos por meio do cálculo da Dd, conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação dos valores de densidade de drenagem

Valores da Dd (km/km ²)	Qualificação da Dd
Menor que 0,5	Baixa
De 0,5 a 2,0	Mediana
De 2,01 a 3,5	Alta
Maior que 3,5	Muito alta

Fonte: Beltrame (1994) *apud* Machado e Torres (2012).

O Índice de Sinuosidade (Is), é descrito por Teodoro (2007) como sendo a relação entre o comprimento do canal principal e a distância vetorial entre os extremos do canal, sendo a Eq. 2.11 é a utilizada para o cálculo deste índice e foi descrita por Teodoro (2007).

$$Is = \frac{L}{D_v} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Onde:

Is – Índice de sinuosidade;

L – é o comprimento do canal principal; e

Dv – distância vetorial do canal principal, ou comprimento axial.

Calil et. al., (2012) descrevem quanto mais sinuoso for o canal maior será o tempo de concentração do escoamento em sua calha, o que atenua a vazão de pico no exutório. O Índice de sinuosidade próximo a 1 indica que os canais tendem a serem retilíneos, já os valores superiores a 2,0, indicam que os canais tendem a ser tortuosos e os valores intermediários indicam formas transicionais, regulares e irregulares (TEODORO et. al., 2007).

O Coeficiente de manutenção (Cm) é calculado pela Eq. 2.12, e de acordo com Calil et. al., (2007) este índice representa a área mínima necessária para a manutenção de um metro de canal de escoamento, sendo que esta área aumenta na medida que o relevo se torna mais plano. Pode-se dizer que o Cm é a área de infiltração necessária para a manutenção do canal fluvial.

$$Cm = \frac{1000}{D_d} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Onde:

Cm – Coeficiente de manutenção;

Dd – Densidade de drenagem.

Ainda de acordo com Calil et. al., (2007), quando há ocorrência de chuvas de grandes intensidades, formam-se fluxos preferenciais que geram os canais preferenciais. No relevo acidentado o escoamento superficial segue a declividade do terreno e escava o solo nos pontos onde o solo oferece menor resistência, já em áreas planas a tendência é que o escoamento superficial se concentra por um período maior de tempo.

Outro aspecto considerado para análise ambiental da BHRDB refere-se ao escoamento superficial na área de estudo. Para tanto foi utilizado o método conhecido como *Curve Number* (CN), um método empírico, desenvolvido pelo *Soil Conservation Service* (SCS) em 1957. O método é simples e já consolidado no meio científico como método de avaliação de escoamento superficial e avaliação de propensão a processos erosivos.

De acordo com ANA (2018), o método foi criado para um evento específico de precipitação, no entanto, é possível usar escalonamento para determinar o escoamento anual. Os dados utilizados para obtenção do CN são: uso e ocupação do solo e as classes hidrológicas de cada tipo de solo encontrado na área de interesse. Tendo em vista que CN baseada em tendências que foram observadas em locais de análises nos Estados Unidos este método é classificado como empírico. Para a elaboração do mapa de CN para o Brasil, a ANA (2018), utilizou a base de dados com escala 1:250.000, com quadrículas de 1km².

Os valores obtidos para CN são então resultado da análise de mapas de uso da terra e ocupação do solo e do mapa de classes hidrológicas dos solos brasileiros, este último, foi dividido em 4 grupos (A, B, C e D) conforme o grau de resistência, os tipos de solos e as respectivas classes hidrológicas dos solos estão apresentados no Quadro 2.2.

Quadro 2.2: Grupos, tipos e solos e características hidrológicas.

Grupo hidrológico	Tipo de solo	Características hidrológicas
Grupo A	Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho Amarelo, Latossolo Vermelho, ambos de textura argilosa ou muito argilosa e com alta macroporosidade; Latossolo Amarelo e Latossolo Vermelho Amarelo, ambos de textura média, mas com horizonte superficial não arenoso.	Compreende os solos com baixo potencial de escoamento e alta taxa de infiltração uniforme quando completamente molhados, consistindo principalmente de areias ou cascalhos, ambos profundos e excessivamente drenados. Taxa mínima de infiltração: > 7,62 mm/h;
Grupo B	Latossolo Amarelo e Latossolo Vermelho Amarelo, ambos de textura média, mas com horizonte superficial de textura arenosa; Latossolo Bruno; Nitossolo Vermelho; Neossolo Quartzarênico; Argissolo Vermelho ou Vermelho Amarelo de textura arenosa/média, média/argilosa, argilosa/argilosa ou argilosa/muito argilosa que não apresentam mudança textural abrupta.	Compreende os solos contendo moderada taxa de infiltração quando completamente molhados, consistindo principalmente de solos moderadamente profundos a profundos, moderadamente a bem drenados, com textura moderadamente fina a moderadamente grossa. Taxa mínima de infiltração: 3,81-7,62 mm/h;

Grupo C	Argissolo pouco profundo, mas não apresentando mudança textural abrupta ou Argissolo Vermelho, Argissolo Vermelho Amarelo e Argissolo Amarelo, ambos profundos e apresentando mudança textural abrupta; Cambissolo de textura média e Cambissolo Háptico ou Húmico, mas com características físicas semelhantes aos Latossolos (latossólico); Espodosolo Ferrocárbico; Neossolo Flúvico.	Compreende os solos contendo baixa taxa de infiltração quando completamente molhados, principalmente com camadas que dificultam o movimento da água através das camadas superiores para as inferiores, ou com textura moderadamente fina e baixa taxa de infiltração. Taxa mínima de infiltração: 1,27-3,81 mm/h;
Grupo D	Neossolo Litólico; Organossolo; Gleissolo; Chernossolo; Planossolo; Vertissolo; Alissolo; Luvisso; Plintossolo; Solos de Mangue; Afloramentos de Rocha; demais Cambissolos que não se enquadram no Grupo C; Argissolo Vermelho Amarelo e Argissolo Amarelo, ambos pouco profundos e associados à mudança textural abrupta.	Compreende os solos que possuem alto potencial de escoamento, tendo uma taxa de infiltração muito baixa quando completamente molhados, principalmente solos argilosos com alto potencial de expansão. Pertencem a este grupo, solos com grande permanência de lençol freático elevado, solos com argila dura ou camadas de argila próxima da superfície e solos expansivos agindo como materiais impermeabilizantes próximos da superfície. Taxa mínima de infiltração: < 1,27 mm/h.

Fonte: Adaptado de ANA, 2018.

Ainda com relação a obtenção dos valores de CN, a ANA utilizou diferentes valores para áreas rurais, urbanas e suburbanas, conforme descrito em Tucci (2004), como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classes de uso da terra e ocupação do solo

Classe de usos da terra e ocupação do solo	Classe hidrológica do solo			
	A	B	C	D
Área artificial	93	93	93	93
Área agrícola	64	76	84	88
Pastagem com manejo	6	35	70	79
Mosaico de área agrícola com remanescentes florestais	60	76	85	90
Silvicultura	26	52	62	69
Vegetação florestal	36	60	70	76
Mosaico de vegetação florestal com atividade agrícola	55	72	81	86
Vegetação campestre	30	58	71	78
Área úmida	95	95	95	95
Pastagem natural	36	60	73	79
Mosaico de área agrícola com remanescentes campestres	47	67	78	83
Corpo d'água continental	100	100	100	100
Corpo d'água costeiro	100	100	100	100
Área descoberta	74	84	90	92

Fonte: ANA, 2018.

De acordo com ANA (2018), os dados de uso do solo e classes e de solo com as informações hidrológicas foram cruzados para obtenção do mapa CN para todo o país. O arquivo disponibilizado, no qual constam as áreas e respectivos valores de CN para cada unidade hidrológica possui valores referentes a mínimos, médios e máximos. No presente

estudo, para a proposta de apresentação qualitativa utilizou-se os valores médios para a BHRDB, que variam de 0 a 100, divididos em 4 faixas: Baixa Suscetibilidade (0-25) – Moderada Suscetibilidade (25-50) – Alta Suscetibilidade (50-75) – Muito Alta Suscetibilidade (75-100).

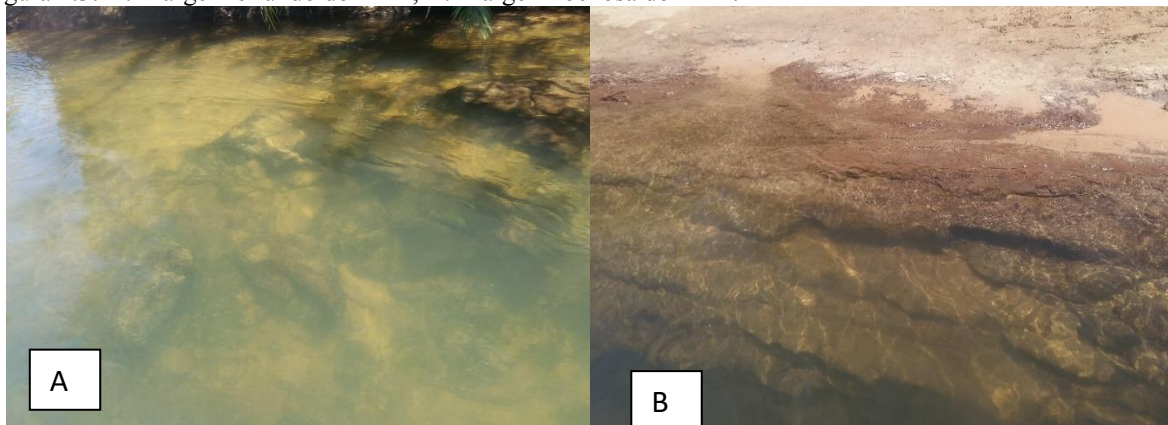
Para possibilitar a consulta aos mapas produzidos com maior nível de detalhe, são apresentados nos apêndices os seguintes mapas: Mapa de Localização da BHRDB (Apêndice 1); Mapa Geológico da BHRDB (Apêndice 2); Mapa de Solos da BHRDB (Apêndice 3); Mapa das sub-bacias da BHRDB (Apêndice 4); e Mapa de Suscetibilidade à Erosão da BHRDB (Apêndice 5).

2.1.3 Coleta de sedimentos e campanhas de amostragem

Devido à carência de informações sobre a área, foi necessário realizar todo o mapeamento e elaboração dos mapas de caracterização morfométrica e delimitação da BHRDB para finalmente determinar os pontos de amostragem que foram selecionados de acordo com as diferentes influências antrópicas, em áreas com pouca ou nenhuma influência antrópica e a jusante e a montante de centros urbanos, áreas de cultivo e pastagem e áreas próximas ao lixão para fins de comparação.

A área para as coletas dos testemunhos foram determinadas com base na análise espacial das três principais atividades antrópicas que poderão influenciar a modificação na composição geoquímica dos sedimentos, a saber: Área de montante; Área urbana; e Área de influência do lixão. Como a calha do rio é composta por laje rochosa, foram encontrados poucos locais com depósitos de sedimento profundos o suficiente para a coleta dos testemunhos. As Figuras 2.3A e 2.3B mostram a margem do rio que é comumente encontrada na área de estudo.

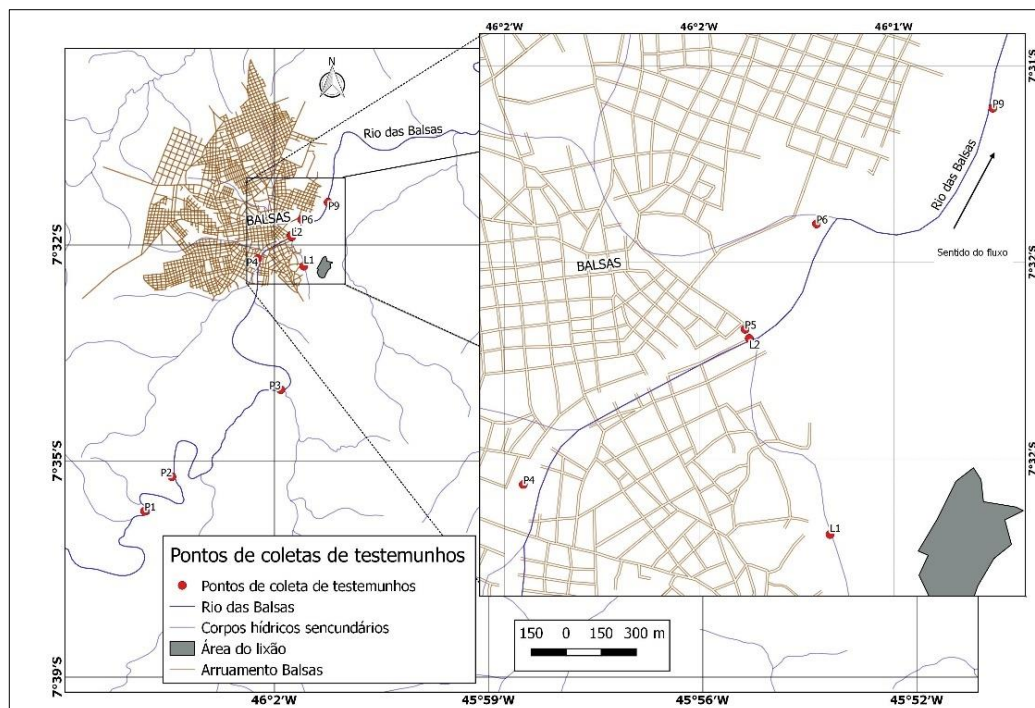
Figura 2.3: A: Margem e fundo do RDB; B: Margem rochosa do RDB.



Fonte: A autora (2020).

Devido às características da calha rochosa do rio, a profundidade dos sedimentos foi limitada em aproximadamente 50 centímetros. No total, foram coletados três testemunhos em cada um dos nove pontos (FIGURA 2.4).

Figura 2.4: Localização dos pontos de coletas de testemunhos.



Fonte: A autora (2020).

Após a coleta, os testemunhos foram refrigerados e posteriormente congelados até a abertura para fatiamento. A separação das amostras foi feita em intervalos de 2 cm, conforme descrito em IAEA (2003).

De acordo com Salminen (2018) a várzea superficial e os sedimentos são normalmente afetados por atividades antropogênicas recentes e podem estar contaminados, já as amostras mais profundas normalmente mostram a variação natural. Por este motivo os testemunhos foram coletados em tubos de PVC de 50 mm de diâmetro, com aproximadamente 45 cm de comprimento. A Fig. 2.5A mostra os tubos inseridos para retirada dos testemunhos no Ponto 3 e a Figura 2.5B mostra um dos testemunhos aberto para fatiamento.

Figura 2.5: Colocação dos tubos para coleta do testemunho. B: Testemunhos 1C, 2C e 3B após abertura.



Fonte: A autora (2020).

2.1.4 Datação com ^{210}Pb

Para realizar a datação foram selecionados três testemunhos, cada um representando uma zona, Montante (P3), Urbano (P6) e Lixão (P9). O procedimento utilizado foi a datação por ^{210}Pb e decaimento de ^{137}Cs . Os testemunhos foram fatiados a cada 2 cm e enviados ao Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP. O material foi analisado em espectrometria gama (*hyper-pure Ge, model GMX25190P*). O procedimento seguiu o método descrito por Figueira (2000). Por meio deste método foi possível determinar a taxa de sedimentação que utiliza o modelo CIC (do inglês Constant Initial Concentration) com taxas de sedimentação constantes para os últimos 100 anos. De acordo com Ferreira et al (2015), o modelo, parte do pressuposto “[...] que existe uma atividade inicial constante de ^{210}Pb não suportado na amostra de sedimento e que há aporte constante de sedimentos para o local”. Deste modo o a taxa de sedimentação é um valor médio do período representado pelo testemunho.

2.1.5 Análise Granulométrica

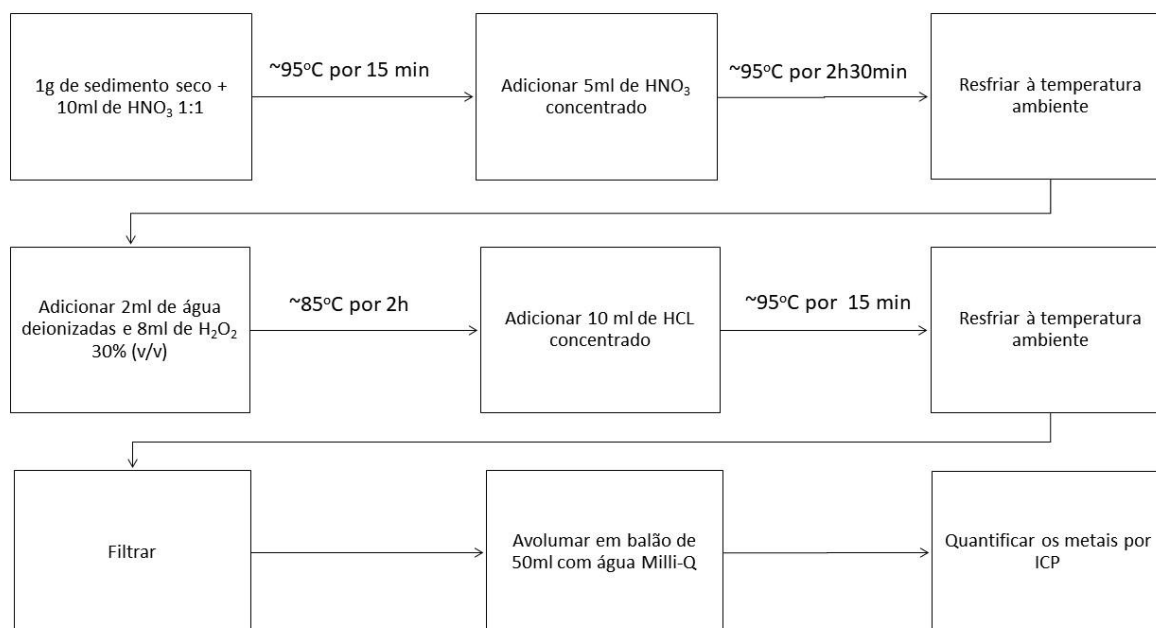
A análise granulométrica, realizada no material de P03, P04 e P09 foram realizados no Laboratório de Solos e Geologia da UFMA Campus Balsas. Para determinar o percentual de areia, argila e silte, o procedimento foi realizado em duas etapas, sendo a primeira, a secagem do material em estufa, por 24 h a 105°C . Após a secagem, procedeu-se o peneiramento (malhas: 4,00; 2,00; 1,00; 0,500; 0,250; 0,125 e 0,063 mm), o material passante (fundo) foi então utilizado no ensaio por pipetagem conforme descrito no Manual de Procedimentos LabeSed da

UFPR. Para tanto, foi utilizado todo o conteúdo de cada uma das fatias do testemunho (aprox. 150 g).

2.1.6 Metais potencialmente biodisponíveis

Para determinar a concentração dos metais potencialmente biodisponíveis, as amostras, previamente secas e com granulometria menor que 63 μm foram preparadas conforme procedimento descrito no método EPA 3050-B (USEPA, 1996) e conforme adaptação descrita por Schmitz (2018), a adaptação do método permite o uso do bloco digestor. A Figura 2.6 apresenta o fluxo do método 3050-B adaptado por Schmitz.

Figura 2.6: Fluxograma do detalhamento do método EPA 3050-B.



Fonte: Schmitz, 2018.

A extração pelo método 3050-B utiliza ataque ácido, no entanto não é capaz de remover todos os metais, uma vez que alguns deles podem estar ligados às formas silicatadas. Os resultados representam o máximo potencialmente biodisponível de um dado poluente, conforme descreve Campos et al. (2005). A extração e leitura da concentração dos metais potencialmente biodisponíveis foram realizadas no Laboratório de Nutrição de Plantas da UFPR. Foram analisados os seguintes metais: As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn, analisados com ICP-ES Varian 720 ES. Inicialmente, seriam analisados também Sc e Sr, uma vez que estes

auxiliam na identificação de aporte antropogênico, no entanto, devido a falta do padrão para leitura, estes dois metais foram excluídos dos ensaios.

2.1.7 Carbono Orgânico Total

A análise do Carbono Orgânico Total (COT), foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental (LABEAM) da UFPR. Para preparar as amostras, procedeu-se a digestão ácida da fração carbonática com a utilização de ácido clorídrico HCl 1mol.L⁻¹ até *secura*, assim foram removidas as frações carbonáticas e o carbono inorgânico da amostra. O material, foi colocado em frascos de 50ml, onde foi adicionado 10ml do ácido, então os frascos foram mantidos na chapa de aquecimento até atingir a *secura*. Então o material foi destorroado. Foram então pesadas em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g. O material foi colocado em barcas de porcelana, aproximadamente 2g de sedimento. Sendo que o material foi previamente seco, macerados e peneirados (#63 μ m). Em seguida a barca foi colocado no equipamento para leitura durante a incineração a 950°C, por aproximadamente 5 minutos, analisador da marca Elementar, modelo Vario TOC. O processo converte a matéria orgânica do material em CO₂ e através do detector de Infravermelho Não Dispersivo (NDIR) quantifica a quantidade de gás liberado durante a combustão. Para determinar o percentual de COT, foi usada a Eq. 2.13:

$$\mu\text{g. g}^{-1}\text{ carbono orgânico} = \frac{\text{área} - \frac{a}{b}}{m * 1000} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde,

(a) e (b): coeficiente linear e angular, respectivamente da equação da reta: $y=a+bx$
 m: é a quantidade de sedimento (g) utilizada na etapa de combustão

2.1.8 Cálculos dos Índices de modificação geoquímica e análise de impacto ambiental

Para determinar as mudanças geoquímicas nos sedimentos foram selecionadas metodologias de avaliação para que possam ser mensuradas tais modificações. Para tanto foram utilizados o Índice de Geoacumulação (I_{geo}), Fator de Enriquecimento (EF), Fator de Contaminação (Cf), Fator de Risco Ecológico (Eri), Índice de Risco Ecológico Potencial (RI) e o Índice de Carga de Poluição. Com base nestas metodologias é possível quantificar as mudanças e impactos ambientais da concentração de metais pesados nos sedimentos. Para a

análise foram selecionados os seguintes metais pesados: Arsênio (As), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}), foi descrito por Muller (1969) e possibilita a classificação dos resultados em 7 faixas de concentração (Eq. 2.14).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Onde

C_n – concentração medida no local de análise;

B_n – concentração de referência (*background*).

Para corrigir possíveis distorções ou interferências nos valores de *background*, o autor propôs que os valores fossem multiplicados por 1.5. A classificação dos resultados foi dividida em classes, conforme mostra o Quadro 2.3.

Quadro 2.3: Classificação qualitativa do I_{geo}

Classes I_{geo}	Faixa
Não contaminado	$I_{geo} \leq 0$
Não contaminado a moderadamente contaminado	$0 < I_{geo} \leq 1$
Moderadamente contaminado	$1 < I_{geo} \leq 2$
Moderadamente a altamente contaminado	$2 < I_{geo} \leq 3$
Altamente contaminado	$3 < I_{geo} \leq 4$
Altamente a extremamente contaminado	$4 < I_{geo} \leq 5$
Extremamente contaminado	$I_{geo} \geq 5$

Fonte: Adaptado de Muller (1969).

O Fator de Enriquecimento (EF), de acordo com Loska et al. (2003) foi proposto por Buat-Menard e é calculado para cada local de amostragem e faz uma relação com o valor de abundância dos elementos de *background* nas matrizes rochosas (Eq. 2.15).

$$EF = \frac{\frac{C_x}{C_{ref}} \text{ amostra}}{\frac{C_x}{C_{ref}} \text{ background}} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Onde,

C_x – concentração do elemento de interesse

C_{ref} – valor de referência (*background*).

Os valores de EF são classificados em 5 categorias, como mostra o Quadro 2.4:

Quadro 2.4: Classificação qualitativa do Fator de Enriquecimento.

Classes do Fator de Enriquecimento	Faixa
Enriquecimento deficiente a mínimo enriquecimento	EF < 2
Enriquecimento moderado	2 < EF < 5
Enriquecimento Significativo	5 < EF < 20
Muito Enriquecimento	20 < EF < 40
Enriquecimento Extremo	EF > 20

Fonte: Adaptado de Loska et al. (2003).

Hakanson (1980) propôs diversos métodos para determinar impactos ambientais, tais como o Fator de Contaminação (Cfi), o Potencial de Risco Ecológico (Eri) e o Índice do Potencial de Risco Ecológico. (RI). Estes métodos serão descritos à seguir.

O Fator de Contaminação (Cfi) é o método que descreve a contaminação por substâncias tóxicas em lagos ou bacias hidrográficas, como mostra a Eq. 2.16.

$$Cfi = \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Onde,

C_{0-1}^i – média da substância, de pelo menos 5 amostras representativas da acumulação da área;
 C_n^i – valor de referência pré-industrial para a substância (*background*).

Para classificar os resultados de Cfi, Hakanson (1980) propôs a classificação qualitativa, como mostra o Quadro 2.5.

Quadro 2.5: Classificação qualitativa do Fator de Contaminação.

Classes do Fator de Contaminação	Faixa
Baixo fator de contaminação	Cfi < 1
Moderado fator de contaminação	1 < Cfi < 3
Considerável fator de contaminação	3 < Cfi < 6
Muito alto fator de contaminação	Cfi ≥ 6

Fonte: Adaptado de Hakanson (1980).

Por sua vez o Fator de Risco Ecológico (Eri) é o método que representa o potencial de risco ecológico de modo quantitativo e é calculado conforme a Eq. 2.17.

$$Eri = Tri * Cfi \quad \text{Eq. 2.17}$$

Onde,

Tri – resposta de toxicidade de uma determinada substância;
 Cfi – fator de contaminação.

Para descrever o Fator de Risco Ecológico, o autor propôs a classificação qualitativa mostrada no Quadro 2.6.

Quadro 2.6: Classificação Qualitativa do Fator de Risco Ecológico

Classes do Fator de Risco Ecológico	Faixa
Baixo fator de risco ecológico	Eri < 40
Moderado fator de risco ecológico	40 < Eri < 80
Considerável fator de risco ecológico	80 < Eri < 160
Alto fator de risco ecológico	160 < Eri < 320
Muito alto fator de risco ecológico	Eri > 320

Fonte: Adaptado de Hakanson (1980).

Para calcular o Eri do presente estudo, foram utilizados os seguintes valores de Tri: As (10); Cr (2); Cu (5); Mn (1); Ni (5); Pb (5) e Zn (1) conforme descrito por Hakason (1980), Brito et al. (2020) e Ahmand et al. (2020).

Já o Índice de Risco Ecológico Potencial (RI) é descrito como método para apontar algumas diferenças entre os principais poluentes. É a soma de todos os valores encontrados para Er^i , como mostra a Eq. 2.18.

$$RI = \sum_{i=1}^n Eri = \sum_{i=1}^n Tri * Cfi \quad \text{Eq. 2.18}$$

Para classificar o RI o autor propôs a classificação apresentada no Quadro 2.7:

Quadro 2.7: Classificação Qualitativa do Risco Ecológico Potencial.

Classes do Risco Ecológico Potencial	Faixa
Baixo risco ecológico	RI < 150
Moderado risco ecológico	150 < RI < 300
Considerável risco ecológico	300 < RI < 600
Muito alto risco ecológico	RI > 600

Fonte: Adaptado de Hakanson (1980).

Por sua vez, o Índice de Carga de Poluição (PLI), elaborado por Tomlinson et al. (1980) utiliza a média de todas as substâncias utilizadas na análise e suas relações com os valores de *background* (Eq. 2.19).

$$PLI = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots Cf_n)^{1/n} \quad \text{Eq. 2.19}$$

O autor sugere utilizar valores das concentrações consideradas biodisponíveis ao invés da concentração total, principalmente por que os valores totais não refletem a dinâmica das substâncias no ambiente. O PLI resulta em duas classes: Contaminado (PLI > 1); Não contaminado (PLI < 1).

A aplicação dos cálculos dos índices apresentados torna possível avaliar a condição ambiental de um determinado local, com base nas concentrações naturais de metais e as possíveis alterações encontradas no momento da avaliação.

2.1.9 Análise Estatística

Para avaliação dos resultados obtidos foram aplicados métodos estatísticos descritivos e de análise. Para tanto utilizou-se o *Software Past* versão 2.17c com o qual foi realizado o Teste de Correlação de Pearson, Análise de Componente Principal (do inglês *Principal Component Analysis* - PCA) e Análise de Cluster (do inglês *Cluster Analysis* - CA).

A manipulação da matriz de dados utilizada pela PCA permite simplificar as variações presentes em um grupo grande de variáveis, por meio do agrupamento em um número menor de fatores. As informações apresentadas por meio da PCA permitem identificar o modo como cada variável se relaciona com as demais (HORTELLANI et al. 2008). Além disso, de acordo com Sodré (2012) a utilização da PCA permite distinguir fontes pontuais e difusas de contaminantes.

Considerando a diferença de concentração entre as variáveis, para ambas PCAs utilizadas no presente estudo, os dados foram normalizados para a aplicação das análises estatísticas propostas.

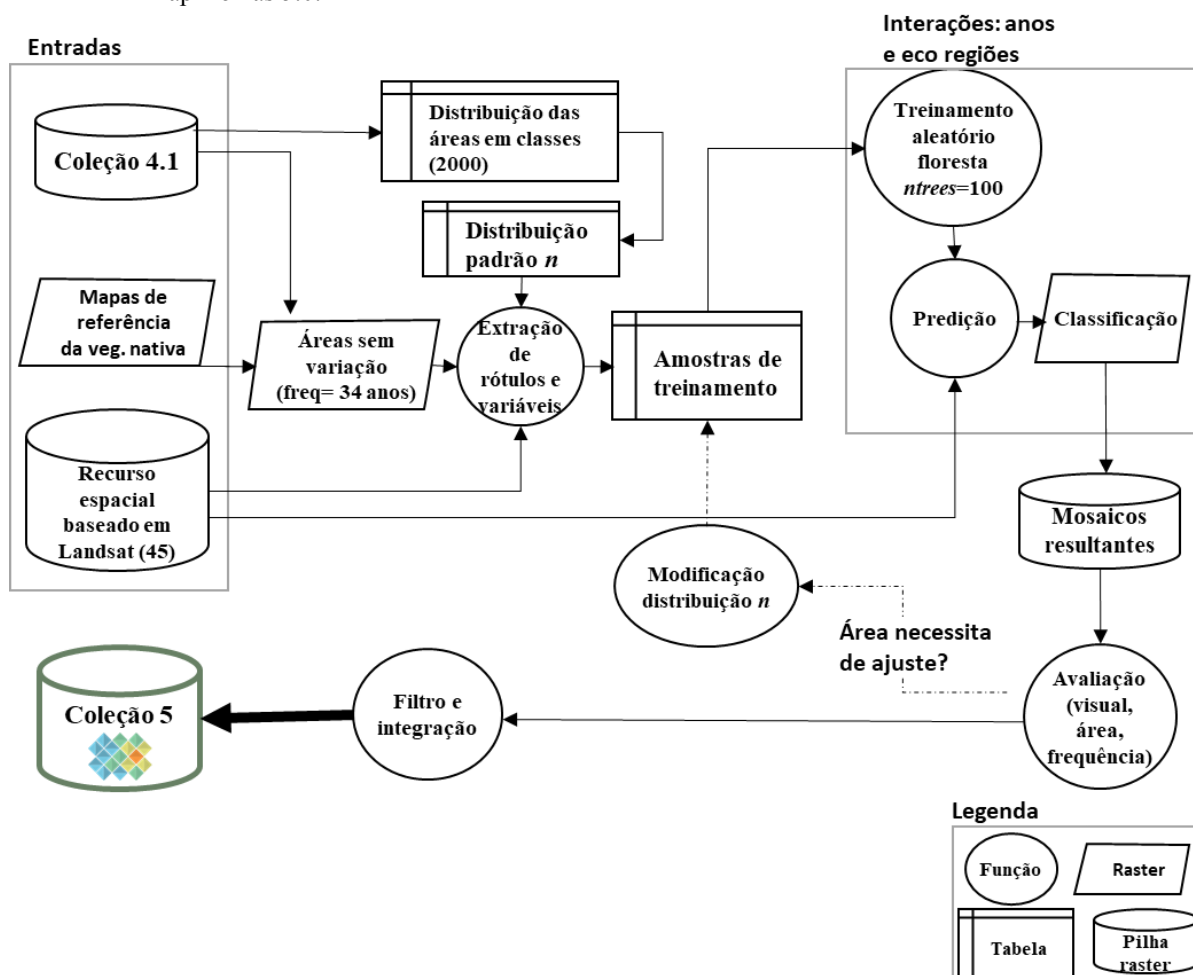
2.1.10 Base de dados de uso e ocupação do solo

Com o objetivo de avaliar a influência do uso e ocupação do solo nas características geoquímicas dos sedimentos, foram utilizados os dados disponíveis na plataforma do Mapbiomas (<https://mapbiomas.org/>). Os dados disponibilizados pela plataforma foram produzidos com base em imagens Landsat com resolução de 30 metros para a formação das coleções que possuem a classificação de uso e ocupação do solo para diversos anos, desde 1985 até 2019, por exemplo, a Coleção 4.1 possui dados de uso e ocupação do solo entre os anos 1985 e 2018 já a coleção 5.1 abrange os anos de 1985 até 2019. A classificação das imagens é realizada através da plataforma Google Earth Engine e o processamento para classificação é

realizado por pixel. Com base no conteúdo dos pixels são extraídas as métricas que contêm informações sobre o comportamento de cada pixel. Como dados de entrada, são utilizados os dados da coleção anterior, mapas de referência da vegetação nativa e imagens Landsat que são combinadas e resultam em áreas sem modificações nos últimos 34 anos (no caso da Coleção 5) e nas classes de distribuição por área, esta última resulta ainda resulta em um padrão de distribuição. Então, são extraídas as variáveis e os rótulos para treinamento das amostras.

Após o treinamento, há a leitura de treinamento aleatório, a predição e finalmente a classificação. São criados os mosaicos que são então avaliados por meio de inspeção visual, conferência de área e frequência, caso seja necessário algum ajuste, o pixel volta para modificar o tipo de distribuição e então retorna a fase de treinamento de amostras e repete todo o processo seguinte. Caso não haja necessidade de ajustes são aplicados os filtros e os dados são integrados para formar a coleção. A Figura 7 mostra a visão geral do método de classificação da vegetação nativa do Cerrado.

Figura 2.7: Visão geral do método de classificação da vegetação nativa no bioma Cerrado em Coleção MapBiomas 5.0.



Fonte: Adaptado de Mapbiomas, 2020.

O Brasil foi dividido em biomas, o que auxilia na redução de erros de leitura, devido as diferentes características da vegetação. Estes erros são bastante comuns, especialmente para regiões como o Cerrado e a Caatinga. No caso específico do Cerrado, a presença bem marcada entre as estações seca e chuvosa é que fazem a grande diferença para a classificação de uso da terra. Os mosaicos de uso da terra são formados por composições anuais que utilizam uma janela de observação entre as respostas espectrais tanto da estação seca quanto da estação chuvosa, o que resulta na escolha de pixels em um período máximo de variação de 6 meses, entre os meses de Abril e Setembro, ou seja o final das estações. O esquema de classificação utilizado é dividido em 4 passos, conforme descrito por Mapbiomas (2020):

- 1) Definição das áreas estáveis considerando a série temporal da Coleção 4.1 (1985-2018) e mapas de referência para NV. Pixels da área urbana foram usados como proxy para coleta de amostras da classe “Área não vegetada”;
- 2) Avaliação da proporção de área de todas as classes, a fim de equilibrar o conjunto de amostra para cada execução do modelo de classificação por região e por ano;
- 3) Treinamento de cada classificador (por região e por ano) usando amostras balanceadas e o espaço de recurso selecionado. O tamanho mínimo da amostra por classe foi definido poara 700 (250 para a classe “Rio, Lago e Oceano” cobrindo menos de 10% da região); e
- 4) Classificação final (previsão) usando o Random Forest conforme implementado na Plataforma Google Earth Engine (ntrees=100).

O processo de classificação resulta, para o Cerrado, em 8 classes de uso, a saber: Formação Florestal; Formação Savana; Formação Campo; Pastagem; Agricultura; Outra área não vegetada; Rio, Lago e Oceano; e Não observado.

A validação dos dados é realizada por meio da análise de acurácia, para tanto foram utilizadas cerca de 25 mil amostras de pixels de referência do Cerrado que foram produzidas pelo Laboratório de Processamento de Imagens e Geoprocessamento (LAPIG) da Universidade Federal de Goiás. Maiores detalhes sobre a metodologia utilizada podem ser consultados no Anexo I.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 3 - BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BALSAS: DIAGNÓSTICO FÍSICO E APRESENTAÇÃO QUALITATIVA DE ÁREAS SUSCETÍVEIS A EROSÃO

Este artigo segue as normas da revista científica Engenharia Sanitária e Ambiental e foi aceito para publicação em 05 de março de 2020.

BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BALSAS: DIAGNÓSTICO FÍSICO E AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE ÁREAS SUSCETÍVEIS À EROÇÃO

Resumo: Conhecer o comportamento geomorfológico de bacias hidrográficas é fundamental para elaboração de políticas públicas de conservação dos recursos naturais para subsidiar a ocupação humana de forma que os processos erosivos sejam minimizados. Considerando as escassas informações sobre a Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas, localizada no sul do estado do Maranhão, o presente estudo tem como objetivo realizar o diagnóstico físico e apresentar as áreas suscetíveis à erosão por meio de classificação qualitativa. Para tanto, foram utilizadas informações das bases de dados da ANA, CPRM e USGS (MDE, hidrografia, solos e geologia). Por meio de rotinas de geoprocessamento foram delimitadas a bacia e sub-bacias e obtidos os dados para o cálculo dos índices morfométricos, além da reclassificação as áreas suscetíveis a erosão, baseada no *Curve Number* que é um método que avalia o potencial de escoamento superficial por tipo de solo e respectivo uso. A reclassificação em quatro classes de suscetibilidade possibilitou elaborar o mapa de áreas suscetíveis a erosão. As características morfogenéticas encontradas na área apontam que são necessárias ações de manejo adequado, já que alguns tipos de solos combinados com 45% de declividade (cerca de 44% da área) são as áreas mais vulneráveis aos processos erosivos. Com isso, conclui-se que o planejamento do uso e ocupação da bacia é extremamente importante para que as características físicas da bacia não interfiram de maneira negativa no futuro da expansão da região, tanto com relação às atividades agrícolas, quanto urbanas.

Palavras chave: Análise morfométrica; Comportamento hidrológico dos solos; Suscetibilidade à erosão.

BALSAS RIVER BASIN: PHYSICAL DIAGNOSIS AND QUALITATIVE PRESENTATION OF EROSION SUSCEPTIBLE AREAS

Abstract: The knowledge of the geomorphological behavior of watersheds is fundamental for the elaboration of public policies for the conservation of natural resources to subsidize human occupation so that minimizes erosion processes. Considering the few information about the Rio das Balsas River Basin, located in the south of Maranhão state, this study aims to make the physical diagnosis and to present the areas susceptible to erosion through qualitative classification. Therefore, was used information from ANA, CPRM and USGS databases (MDE, hydrography, soils and geology). Through geoprocessing routines, the basin and sub-basins delimited and data obtained for the calculation of morphometric indices, besides the

reclassification of the areas susceptible to erosion, based on the Curve Number, which is a method that evaluates the surface runoff potential by soil type and its use. The reclassification into 4 susceptibility classes made it possible to map erosion susceptible areas. The morphogenetic characteristics found for the area indicate that appropriate management actions are necessary since some types of soils combined with 45% slope (about 44% of the area) are the most vulnerable areas to erosive processes. Thus, it concluded that the planning of the use and occupation of the basin is extremely important so that the physical characteristics of the basin do not interfere negatively in the future of the region's expansion, regarding agricultural as well as urban activities.

Keywords: Morphometric analysis; Hydrological soil behavior; Erosion susceptibility.

3.1 Introdução

As bacias hidrográficas têm sido utilizadas como unidade de estudo e planejamento, a configuração e arranjos espaciais dos corpos hídricos são reflexos da evolução morfogenética influenciada pela estrutura geológica da região. Logo, o diagnóstico da dinâmica ambiental é fundamental para proposição de mecanismos de planejamento e gestão que adequem as necessidades humanas de uso do solo às características físicas (TORRES e MACHADO, 2012; CARVALHO 2014; CHEREM *et al.*, 2018).

Por meio da análise das características físicas o planejamento baseado na análise morfométrica pode direcionar a implantação de atividades econômicas mais adequadas às características ambientais. Soares *et al.*, (2017) destacam que estabelecer políticas de gestão para uma bacia é resultado da evolução da ocupação da superfície que busca também a preservação. O zoneamento ambiental é apontado por Martins (2013) e Carvalho (2014) como uma das principais ferramentas de ordenamento territorial que possibilita ocupação e evita a degradação do solo por processos erosivos.

A erosão é consequência, também da modificação da paisagem quando não são consideradas as especificidades locais, Araújo, Almeida e Guerra (2014), alertam que o risco à erosão depende de condições naturais e de atividades de uso da terra que exigem a retirada da vegetação, além das características climáticas e físicas do local que podem potencializar a propensão da área a sofrer com processos erosivos. Assim, apenas medidas de conservação e restauração em áreas de preservação permanente não são suficientes para evitar a ocorrência de processos erosivos, Martins (2013) recomenda a utilização racional do solo.

O diagnóstico para o planejamento de uso e ocupação avalia o comportamento dos solos com relação às modificações e suas consequências, um dos fatores a ser avaliado é o potencial de erosividade dos solos, dentre as técnicas, o *Curve Number* (CN), é o método desenvolvido pelo Serviço de Conservação do Solo dos Estados Unidos, para determinar o escoamento superficial, baseado especificamente no escoamento superficial deflagrado pela precipitação. Então são combinadas informações do grupo de solos e tipo de cobertura que resulta em um complexo hidrológico de cobertura do solo. Cada complexo hidrológico recebe um número para a curva de escoamento.

Os valores do CN representam a condição mediana do complexo hidrológico quando ocorrer a maior cheia anual. Esta é uma condição suposta, que resulta de uma medida de conservação do solo. Os números de CN devem ser usados como modelos de inundação única e não como um modelo hidrológico contínuo (USDA, 1989). Para a aplicação do método CN, segundo Tucci *et al.*, (2015) dividido em: determinar o grupo hidrológico do solo; escolher as condições de saturação do solo; e determinar os valores CN para a condição desejada de umidade do solo e determinar o escoamento superficial.

A Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas (BHRDB) é uma região com poucos estudos e dentre as poucas pesquisas encontradas a respeito da área, cita-se Freitas *et al.*, (2000) que realizaram a caracterização das águas do Rio das Balsas por meio de algumas análises físico-químicas. Farinasso *et al.*, (2006) descrevem a análise do potencial de erosão da bacia hidrográfica do Alto Parnaíba, que inclui a BHRDB, o estudo foi realizado com resolução espacial de 100m e chega a valores relativos a perda de solo em toneladas por ano e aponta que a suscetibilidade a erosão está fortemente associada à geomorfologia da região. Alves (2009), realizou modelagens matemáticas para determinar o impacto ambiental no Rio das Balsas e Barreto *et al.*, (2010) apresentaram uma metodologia de análise para planejamento de uso e ocupação do solo e preservação de áreas de vegetação remanescentes por meio de análise de imagens de satélite.

No entanto, nenhuma das pesquisas trata das características morfométricas da BHRDB, então diante da necessidade de informação sistematizada da BHRDB, o presente estudo tem como objetivo realizar a caracterização morfométrica, por meio da utilização do QGIS, além de apresentar os resultados do *Curve Number* de acordo com a análise baseada nos dados da ANA (2014), por meio de apresentação qualitativa de áreas suscetíveis à erosão, pela atribuição de faixas de valores para quatro níveis de suscetibilidade.

3.2 Caracterização da área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas (BHRDB), região sul do estado do Maranhão, sendo a nascente localizada no município de Balsas e a foz no município de Benedito Leite quando deságua no rio Paranaíba (limite entre os estados do Maranhão e Piauí), do qual é um dos principais tributários, conforme Farinasso *et al.*, (2006). A Figura 3.1 mostra a BHRDB.

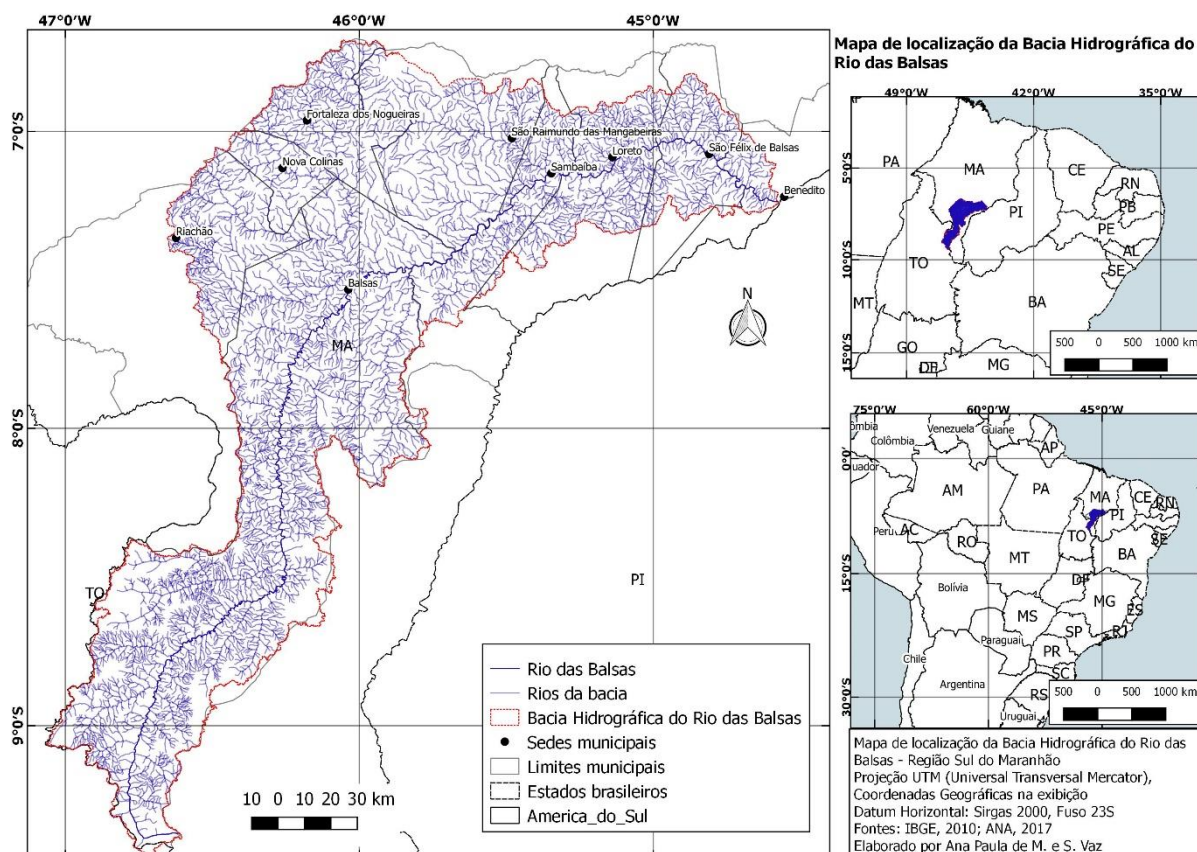


Figura 3.1: Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas.

Fonte: Os autores.

A BHRDB possui área total de 25.481,42 km² e perímetro de 3.055,95 km, sendo o Rio das Balsas o curso principal com 533,48 km de extensão. Na área de drenagem da BHRDB encontram-se nove municípios, a Tabela 3.1, mostra os municípios, suas populações, área territorial e área inserida na BHRDB.

Tabela 3.1: Municípios, população, área e percentual da área que ocupa na BHRDB

Município	População	Área total (km ²)	Área na BHRDB	% área na BHRDB
Balsas	93.826	13.141,76	12.792,56	97,35
Benedito Leite	5.627	1.781,73	387,65	21,79
Fortaleza dos Nogueiras	12.615	1.853,99	1.642,12	98,68
Loreto	12.098	3593,62	1.900,30	52,88
Nova Colinas	5.340	743,09	738,54	99,55
Riachão	20.243	6.373,03	1852,37	29,07
Sambaíba	5.663	2.478,70	1596,78	64,35
São Félix de Balsas	4.609	2.032,36	1305,58	64,29
São Raimundo das Mangabeiras	18.755	3.521,51	3106,80	88,35

Fonte: Adaptado de IBGE (2018).

A população total da área é de 178.776 habitantes, sendo que 52,48% vivem na principal cidade que é Balsas, onde 77,75% da população vive na área urbana. De acordo com Correia Filho *et al.*, (2011), o clima do município é tropical com inverno seco (AW') conforme a classificação de Köppen, com dois períodos bem definidos, período chuvoso de janeiro a junho, com médias mensais superiores a 132,6 mm, e período de estiagem entre julho e dezembro, com pico entre os meses de maio a julho, quando a precipitação varia de 3,4 a 159,8mm. A precipitação total anual é em média de 1.216,3mm e a temperatura média mensal é de 26°C e a vegetação varia de acordo com as características do relevo, proximidades dos cursos de água e grau de interferência antrópica. A vegetação predominante é do tipo cerrado, comum no alto das chapadas e nas áreas planas mais baixas. Ainda de acordo com Correia Filho *et al.*, (2011) “[...] a região localiza-se na área transicional entre a Amazônia e a Região Nordeste Ocidental e apresenta feições topográficas amazônicas na porção ocidental, feições aplainadas, sertanejas, no setor leste-sudeste, além de relevo subtabular que constitui as cuestas da porção central da bacia”.

3.2.1 Geologia

Bandeira (2013), descreveu a bacia do Parnaíba, na qual encontra-se a área de estudo, como tendo “certa peculiaridade na sedimentação de seus litotipos. Uma parte foi depositada na era paleozoica (grupos Serra Grande, Canindé e Balsas), durante a junção/formação do grande continente Pangeia. Após a fragmentação dessa grande massa continental, na era mesozoica, evoluindo para formar o atual oceano Atlântico, depositaram-se rochas das formações Mosquito, Pastos Bons, Corda, Grajaú, Codó, Itapecuru, Ipixuna e Sedimentos Cenozóicos até os dias atuais, inclusive a formação das bacias costeiras brasileiras, onde se extrai petróleo e gás natural”.

A área de estudo está inserida no Grupo Balsas que é composto por rochas das formações Corda, Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba (FIGURA 3.2). Essas formações afloram na porção central e em todo o sul do estado do Maranhão (BANDEIRA, 2013).

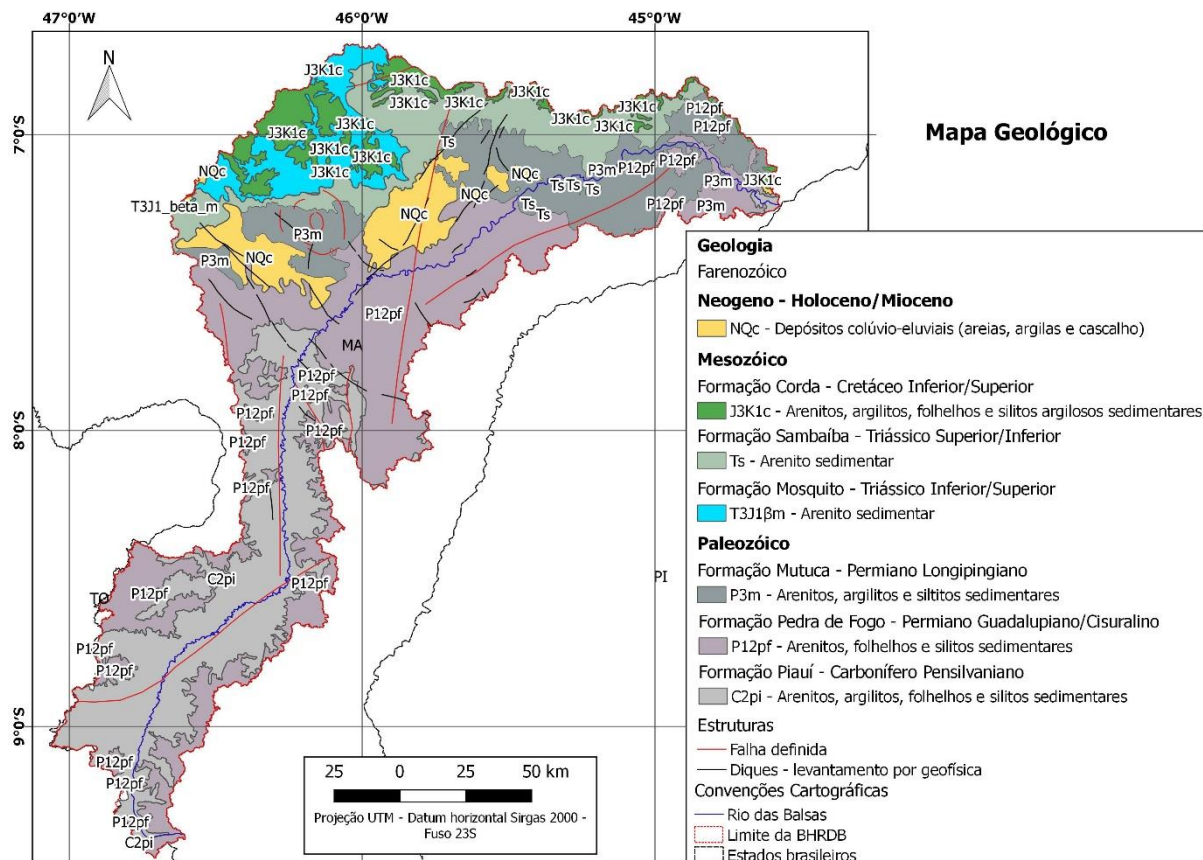


Figura 3.2: Mapa Geológico.
Fonte: Bandeira, 2013.

Conforme descrito no Zoneamento Geoambiental do Estado do Maranhão (MONTES *et al.*, 1997), os Tabuleiros de Balsas são compostos de oito geofácies caracterizadas por relevos planos, localmente limitados por escarpas com Latossolos Amarelos (vulnerabilidade baixa) e Areias Quartzosas (vulnerabilidade alta), resultantes da cobertura areno-argilosa e por vertentes dissecadas em lombas e colinas onde ocorrem solos Plintossolos, Podzólicos Vermelho-Amarelos, concrecionários e localmente Cambissolos, com vulnerabilidade alta e muito alta. As litologias dominantes aí são os arenitos argilosos, siltos e folhelhos com intercalações de leitos de calcário da Formação Mutuca e siltos e folhelhos com laminações de carbonato e silexito, e arenitos com nódulos de silexito da Formação Pedra de Fogo.

3.2.2 Solos

Os solos desenvolvidos sobre as superfícies aplainadas da Depressão Interplanáltica de Balsas, francamente revestidas por cerrados e campos- cerrados, são em geral pobres, profundos e bem drenados, destacando-se Latossolos Amarelos e Vermelho-Amarelos distróficos, e, em menor proporção, Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos. Subordinadamente, ocorrem

Plintossolos Háplicos distróficos e Neossolos Quartzarênicos rticos (DANTAS et. al., (2013).

A Figura 3.3 mostra o mapa de solos da BHRDB.

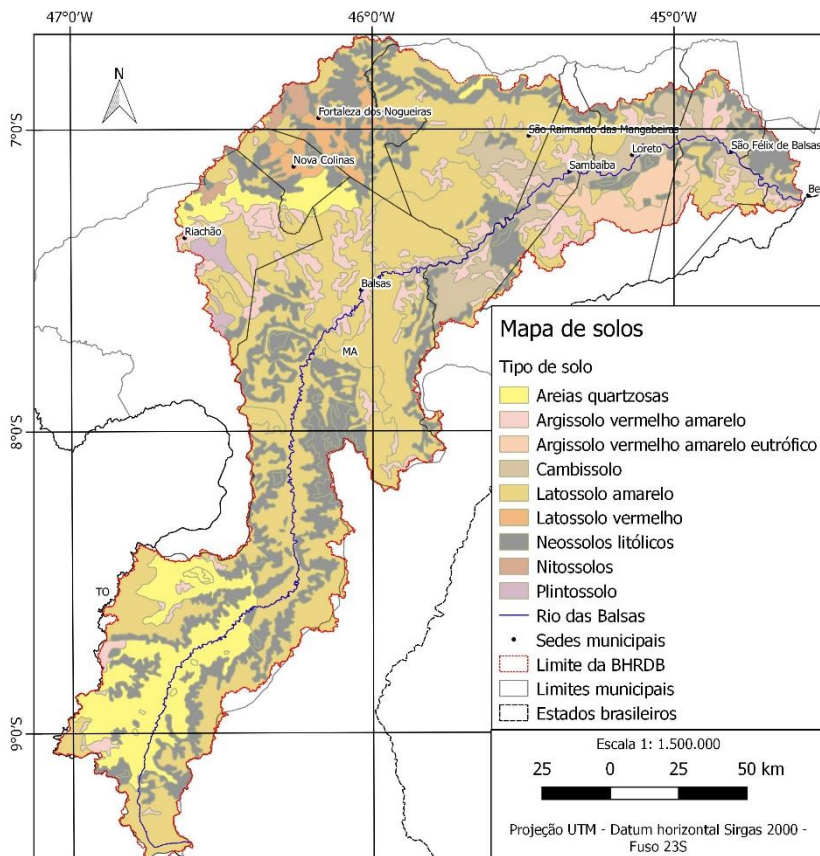


Figura 3.3: Mapa de solos.

Fonte: Bandeira, 2013

A Depressão Interplanáltica de Balsas configura-se como uma das áreas mais representativas do firme avanço da fronteira agrícola no sul do estado do Maranhão nos últimos 20 anos, condicionado pela colonização agrícola. Tal avanço se processa, especialmente, sobre os topos dos baixos platôs constituídos por solos mecanizáveis, muito profundos, bem drenados, que, apesar de pobres, respondem bem à aplicação de corretivos e fertilizantes (Latosolos), e sobre as manchas de solos com boa fertilidade natural que ocorrem nas superfícies aplainadas (Luvisolos Crômicos) (BANDEIRA, 2013).

3.3 Material e Métodos

Para a delimitação das bacias hidrográficas foram utilizadas ferramentas do complemento GRASS do QGIS, como o “*r.watershed*”, algoritmo que faz delimitação automática de bacias hidrográficas com base um arquivo raster MDE ASTER (USGS, 2017) e arquivo vetorial da camada hidrográfica (ANA, 2014). O tamanho de célula definido para a modelagem das bacias e sub-bacias foi de 1.000.000 pixels, o que representa aproximadamente

1% do tamanho total (linhas x colunas) do MDE ASTER, cada pixel possui resolução de 30 metros.

Após a delimitação da bacia e sub-bacias foi possível realizar o cálculo dos índices morfométricos, os dados aqui apresentados foram extraídos por rotinas de geoprocessamento nos dados obtidos nas bases de dados da ANA, CPRM e USGS, como MDE, rede hidrográfica, mapa de solos e geológico, todos com escala de 1:250.000, todo o processamento foi realizado no QGIS. Para caracterização morfométrica foram utilizados os cálculos descritos em Tonello et. al., (2006), Teodoro et. al., (2007), Oliveira *et. al.*, (2010), Torres e Machado (2012), Calil et. al., (2012) e Ferrari et. al., (2013). De acordo com Tonello et. al. (2006), as características morfométricas podem ser divididas em: Características Geométricas, Características do Relevo e Características da Rede de Drenagem.

A caracterização geométrica consistiu na determinação de: Área; Perímetro; Coeficiente de Compacidade (Kc); Índice de Circularidade (Ic); Fator de Forma (F); Equidistância das curvas de nível (Δh); e Comprimento total das curvas de nível (Ln). Já a caracterização do relevo considerou: Altitudes mínima, média e máxima; Amplitude Altimétrica; Relação do Relevo (Rr); Índice de Rugosidade (Ir); Coeficiente de Rugosidade (CR); e Declividade Média (Dm). Para caracterizar a rede de drenagem calculou-se: Comprimento Axial; Comprimento do curso principal; Comprimento de todos os cursos d'água; Densidade de Drenagem (Dd); Índice de Sinuosidade do Rio Principal (Is); e Coeficiente de Manutenção (Cm). Para determinar a declividade da área da BHRDB, foi utilizado o MDE ASTER reclassificado para apenas 6 classes, conforme descrito por Oliveira (2007): Plano (<3% de declividade); Suave ondulado (3-8%); Ondulado (8-20%); Forte ondulado (20-45%); Montanhoso (45-75%); e Escarpado (>75%).

Para a proposta de apresentação qualitativa dos valores do CN, foi utilizada a base de dados (ANA, 2014), com escala 1:250.000 para o estado do Maranhão. De acordo com a Nota Técnica 46/2018/SPR, os processos que influenciam de maneira direta e são importantes para obtenção do CN são: relevo; cobertura vegetal; modificações artificiais nos rios; distribuição, duração e intensidade da precipitação; e o tipo de solo. De acordo com a metodologia descrita na Nota Técnica, o uso e ocupação solo foram divididos em: área artificial; área agrícola; pastagem com manejo; mosaico de área agrícola com remanescentes florestais; silvicultura; vegetação florestal; mosaico de vegetação florestal com atividade agrícola; vegetação campestre; área úmida; pastagem natural; mosaico de área agrícola com remanescentes; corpo d'água continental; corpo d'água costeiro; e área descoberta. As áreas e respectivos valores de CN para cada unidade hidrológica poderão apresentar valores mínimos, médios e máximos. No

presente estudo, para a proposta de apresentação qualitativa do CN utilizou-se os valores médios de CN para a BHRDB, considerando que o CN varia de 0 a 100, os valores foram divididos em quatro faixas: Baixa Suscetibilidade (0-25); Moderada Suscetibilidade (25-50); Alta Suscetibilidade (50-75); e Muito Alta Suscetibilidade (75-100).

3.4 Resultados e Discussão

Após a delimitação das sub-bacias, foi necessário realizar alguns ajustes manuais em dois pontos. Então foram utilizadas as curvas de nível como referência para que a nascente e o restante do corpo hídrico pertencessem a mesma área, ainda assim o resultado final obtido pelo algoritmo é bastante vantajoso, tendo em vista que se a delimitação das bacias não for automática, deve ser feita manualmente. Figura 3.4 mostra a BHRDB e as sub-bacias.

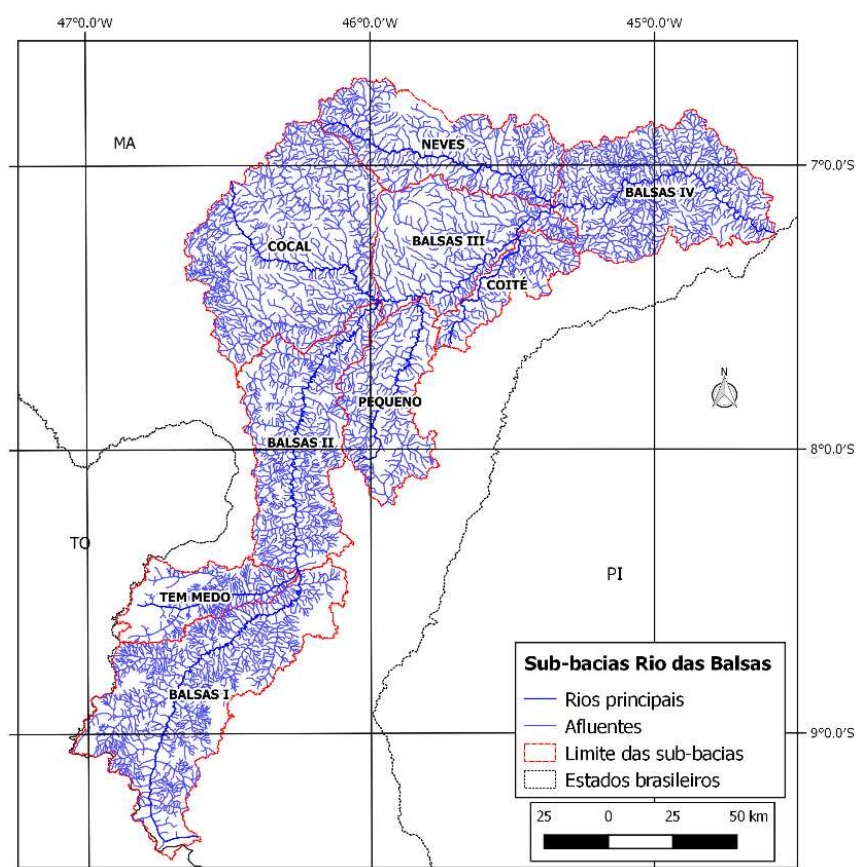


Figura 3.4: Sub-bacias Rio das Balsas.

Fonte: Os autores.

Em alguns casos a delimitação manual não é um problema, quando se trata de sub-bacias pequenas, no caso desta pesquisa, a delimitação manual seria um fator limitante, tendo em vista a extensão total da área de estudo.

3.4.1 Características geométricas

Após as etapas de geoprocessamento foi possível extrair as informações necessárias a respeito das características geométricas da BRHDB, como área, perímetro, além do cálculo dos índices, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características geométricas da BHRDB.

Sub-bacia	Área de drenagem (km ²)	Perímetro total (km)	Kc	IC	F	Δh	Ln (km)
Balsas I	4503,622	824,456	3,44	0,08	0,21	20 m	33822,70
Balsas II	3263,867	632,140	3,10	0,10	0,24		29983,30
Balsas III	2497,181	461,115	2,58	0,15	0,60		14689,20
Balsas IV	3361,791	527,931	2,55	0,15	0,32		24386,10
Cocal	4870,879	586,892	2,35	0,18	0,64		33754,20
Coité	973,504	370,343	3,32	0,09	0,27		6285,64
Neves	2739,256	494,468	2,65	0,14	0,23		22085,50
Pequeno	1981,098	466,440	2,94	0,11	0,32		13289,90
Tem medo	1290,263	394,505	3,08	0,10	0,29		9216,01

Fonte: Os autores.

Observando as áreas das sub-bacias, percebe-se que a sub-bacia Cocal é a que possui maior área e corresponde a 40,78% da área total da BHRDB. Com relação ao Kc, todas as sub-bacias apresentam valores similares, o menor valor de 2,35 para a Sub-bacia do Rio Cocal e o maior, 3,44 para a Sub-Bacia Balsas I. Teodoro et. al., (2007) descrevem que o índice é adimensional, mas que bacias possuem valores próximo de 1 tendem a ter formato circular, já as que apresentam valores maiores, possuem forma mais alongada, aqui todas as sub-bacias são superiores a um, assim foram classificadas como alongadas.

Outro parâmetro morfométrico é o Ic que também relaciona a forma da bacia a forma do círculo e de acordo com Antonelli e Tomaz (2007) valores de Ic menores que 0,51 indicam forma mais alongada que favorece o escoamento da água e como consequência há baixa propensão à ocorrência de inundações. Com os valores encontrados neste estudo, pode-se afirmar que as sub-bacias estudadas tem formas mais alongadas o que favorece o escoamento na área, já que todos os valores encontrados variam de 0,08 a 0,18.

As características geométricas também podem ser definidas segundo o valor de F, o qual indica a propensão de bacias hidrográficas às inundações. As sub-bacias possuem valores que variam de 0,21 a 0,64, a literatura tem demonstrado que elevados valores são de áreas que tendem a sofrer com inundações deflagradas por cheias rápidas, como Teodoro et. al., (2007),

que encontrou F igual a 1,07. Contudo, valores baixos, como os encontrados na área de estudo, apontam que as bacias não são propensas às inundações, como afirma por exemplo Cardoso et. al., (2006) que encontrou F igual a 0,3285. As bacias não são propensas a cheias rápidas por apresentarem tempo de concentração de médio a alto, quanto maior o tempo de concentração, menor será a vazão máxima de enchente, isto se outras características como solo, vegetação, geologia e hidrologia se mantenham constantes.

3.4.2 Características do relevo

Tabela 3.3: Características do relevo da BHRDB

Relevo	Sub-bacias								
	Balsas I	Balsas II	Balsas III	Balsas IV	Cocal	Coité	Neves	Pequeno	Tem medo
Altitude mínima ¹	318	211	162	131	218	171	177	208	324
Altitude média ¹	479,5	439,5	381,5	330,5	434,5	302,5	414,5	386	493
Altitude máxima ¹	641	668	601	530	651	434	652	564	662
Amplitude altimétrica ¹	323	457	439	399	433	263	475	356	338
Rr	0,1	0,19	0,32	0,15	0,13	0,42	0,26	0,31	0,41
Ir	223,5	332	239	317,8	290,5	170,3	312,6	208	217,4
CR	10,4	13,3	6,4	11,6	9,3	8,36	10,6	7,9	9,2
Dm (%)	15,02	18,4	11,8	14,5	13,9	12,9	16,1	13,5	14,3

¹Altitudes em metros.

Fonte: Os autores.

A Dm das sub-bacias varia de 11,76 a 18,37%, Tonello *et al.*, (2006) apontam que a declividade média de uma bacia hidrográfica é relevante no planejamento, tanto para o cumprimento da legislação quanto para garantir a eficiência das intervenções do homem no meio além de possuir importante papel na distribuição da água entre o escoamento superficial e subterrâneo. Torres e Machado (2012) descrevem que, quanto menor é a energia do relevo, menor é a velocidade do escoamento hídrico em função da gravidade. E para determinar a interferência da declividade nessa energia usa-se a Declividade Média (Dm ou H). A declividade é um dos fatores utilizados como parâmetro para definir o uso e ocupação do solo, conforme a Lei Federal nº 6938/1981 (BRASIL, 1981) ou ainda o Código Florestal (Lei 12.651/2012 - BRASIL, 2012) que determina a não ocupação em áreas com declividade superior a 45° já que estas são Áreas de Preservação Permanente.

A declividade da BHRDB foi extraída do MDE ASTER reclassificado conforme os perfis de declividade indicados por Oliveira (2007), e então foram calculadas as áreas correspondentes a cada classe de declividade por meio do algoritmo “*r.report*”. Os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Declividade das Sub-Bacias.

Sub-bacia	Classes de Declividade						
	Área e percentual	Plano (<3%)	Suave ondulado (3-8%)	Ondulado (8-20%)	Forte ondulado (20-45%)	Montanhoso (45-75%)	Escarpado (>75%)
Balsas I	Área (km ²)	303,91	1556,0	2013,09	523,83	80,64	6,84
	(%)	6,78	34,7	44,89	11,68	1,8	0,15
Balsas II	Área (km ²)	203,62	1044,1	1371,5	403,34	165,23	67,95
	(%)	6,25	32,07	42,13	12,39	5,08	2,09
Balsas III	Área (km ²)	202,04	1024,32	1157,59	109,4	3,55	0,3
	(%)	8,09	41,02	46,36	4,38	0,14	0,01
Balsas IV	Área (km ²)	216,02	1142,69	1578,07	363,35	43,64	4,88
	(%)	6,45	34,12	47,13	10,85	1,3	0,15
Cocal	Área (km ²)	339,53	1768,04	2316,17	405,03	31,67	1,51
	(%)	6,98	36,36	47,64	8,33	0,65	0,03
Coité	Área (km ²)	71,39	370,24	475,93	49,65	0,31	0,05
	(%)	7,38	38,26	49,19	5,13	0,03	0,01
Neves	Área (km ²)	162,52	873,93	1259,93	353,91	70,14	11,38
	(%)	5,95	31,99	46,12	12,96	2,57	0,42
Pequeno	Área (km ²)	150,3	747,57	904,82	150,93	16,292	3,45
	(%)	7,62	37,88	45,85	7,65	0,83	0,17
Tem Medo	Área (km ²)	87,78	454,70	604,36	123,96	12,97	0,73
	(%)	6,83	35,4	47,05	9,65	1,01	0,06

Fonte: Os autores.

Observa-se que o perfil de classificação da declividade, conforme descrito em Oliveira (2007), apresenta maior parte das áreas classificadas como: Suave ondulado (8-20% de declividade) com percentual da área de variando de 31,99% (Neves) a 41,02% (Balsas III); Ondulado em 42,13% da área da sub-bacia do Balsas II e 49,19% da área da sub-bacia do Coité. Já as classes de declividade que apresentam menor percentual são o Montanhoso (45-75%) e Escarpado (>75%), que representam 13,4 e 30,8%, respectivamente, da área total da BHRDB. Nas três maiores classes de declividade encontradas há predominância de relevo plano, suave ondulado e ondulado em 96,73% da área total da BHRDB.

Cardoso et. al., (2006) afirmam que a declividade influencia a relação entre a precipitação e o deflúvio, sobretudo devido ao aumento da velocidade de escoamento superficial e conseqüente predisposição a processos erosivos. Torres e Machado (2012) ressaltam que comparações entre bacias hidrográficas da mesma região podem demonstrar que as que apresentam valores mais altos serão as bacias com maior vulnerabilidade de sofrerem erosão por escoamento superficial, justamente em função da declividade. Com relação a altimetria, a altitude máxima de 493 m na sub-bacia do rio Tem Medo, já a altitude mínima está na sub-bacia Balsas IV com 131 m. Dentre as sub-bacias, a maior amplitude altimétrica é encontrada na sub-bacia do rio Neves, com 475 m de desnível, já a menor está na sub-bacia do rio Coité, 263m entre o ponto mais elevado e o exutório da sub-bacia.

3.4.3 Características da rede de drenagem

Tabela 3.5: Características da rede de drenagem

Sub-bacia	Comp. axial (km)	Comp. do curso d'água principal (km)	Comp. de todos os cursos d'água (km)	Densidade de Drenagem (Dd) (km/km ²)	Índice de Sinuosidade do rio principal (Is)	Coefficiente de manutenção (CM)
Balsas I	145,32	200,52	3116,12	0,69	1,30	1445,27
Balsas II	115,96	182,13	2371,34	0,73	1,06	1376,38
Balsas III	64,34	106,06	1359,57	0,54	1,04	1836,74
Balsas IV	102,27	126,34	2677,89	0,80	1,17	1255,39
Cocal	87,30	123,14	3268,25	0,67	1,18	1490,36
Coité	59,56	73,90	630,37	0,65	1,20	1544,33
Neves	108,16	144,65	1802,73	0,66	1,13	1519,50
Pequeno	78,42	116	1152,3	0,58	1,12	1711,44
Tem medo	66,54	78,71	829,817	0,64	1,03	1554,88

Fonte: Os autores.

A Densidade de Drenagem (Dd) refere-se à capacidade da bacia hidrográfica de escoar a água que recebe da precipitação, valores mais altos indicam a propensão da bacia em apresentar elevado escoamento superficial. Os valores encontrados para as sub-bacias da BHRDB variam entre 0,54 e 0,80 km/km², o que de acordo com a classificação de Hiruma e Ponçano (1994) são valores anômalos inferiores ($Dd < 1,25 \text{ km/km}^2$). Como não há indicação se os corpos hídricos da base de dados referem-se a cursos perenes e/ou intermitentes, há a possibilidade da Dd variar para a uma faixa mais baixa da classificação na época de estiagens da região, especialmente entre junho e agosto quando a precipitação chega a 2,3 mm no mês de julho, de acordo com os dados da normal climatológica para a região, a série refere-se os anos entre 1981 e 2010 (INMET, 2018).

Torres e Machado (2012) indicam que a Dd é um reflexo da permeabilidade e da porosidade do solo, sendo que os terrenos sedimentares característicos de rochas areníticas tendem a valores menores, resultado da permeabilidade deste tipo de solo. Os valores baixos podem indicar também propensão à escassez hídrica. Além das características da Dd, outro parâmetro que pode indicar as sub-bacias que terão maior propensão a diminuir a quantidade de água em seus cursos, é o CM, que indica a área mínima necessária para manter o fluxo de água nos rios, no caso das sub-bacias, todas possuem valores acima de 1000 metros quadrados para cada metro de escoamento no canal. O CM representa a área mínima (m²) necessária para a manutenção de um metro de canal de escoamento, a área aumenta à medida que o relevo se torna mais plano. Os valores de CM para a BHRDB, variam de 1255,39 m²/m na Sub-bacia do Balsas IV (exutório da BHRDB) até 1711,44 m²/m na sub-bacia do rio Pequeno.

Na BHRDB, o valor de Is para as sub-bacias estão próximos de 1, o que de acordo com Calil *et al.*, (2012) indicam que os canais que tendem a ser retilíneos e possuem menor tempo

de concentração o que pode indicar o potencial de transporte de sedimentos. Teodoro *et al.*, (2007) apontam que a ocorrência de chuvas de grande intensidade forma fluxos preferenciais que geram canais preferenciais, no relevo acidentado o escoamento superficial segue a declividade do terreno e escava o solo nos pontos de menor resistência.

3.4.4 Suscetibilidade a erosão

A metodologia de avaliação do escoamento superficial, CN, depende diretamente do tipo de solo e das características de uso e ocupação, os solos da BHRDB foram enquadrados em classes conforme descrito pela ANA (2014). Com base no Mapa de Solos (Figura 3.3.3) e sua respectiva classe hidrológica, foi possível obter os percentuais ocupados por cada uma das classes hidrológicas, conforme descrito na Tabela 3.6, que apresenta também características de cada grupo hidrológico, conforme descrito em Sartori (2005) e as taxas mínimas de infiltração utilizadas para determinar o CN.

Tabela 3.6: Solos e classes hidrológicas.

Grupo Hidrológico - Características (SARTORI, 2005)	Tipo de solo	Taxa mínima de infiltração	% de área ocupada
B - Solos profundos (100 a 200 cm); Moderada taxa de infiltração, mas com moderada resistência e tolerância a erosão; Porosos com gradiente textural variando entre 1,2 e 1,5; Solos de textura argilosa ou muito argilosa desde que a estrutura proporcione boa macro porosidade em todo o perfil; Solos com argila de baixa atividade (Tb), minerais de argila 1:1; A textura dos horizontes superficial e subsuperficial poder ser: arenosa/arenosa, arenosa/média, média/argilosa, argilosa/argilosa e argilosa/muito argilosa.	Areias quartzosas		8,95
	Latossolo amarelo	> 7,62 mm/h	46,44
	Latossolo vermelho		2,21
	Neossolo litótico Nitossolo		23,13 0,67
C- Profundos (100 a 200 cm) ou pouco profundos (50 a 10 cm); Solos com baixa taxa de infiltração e baixa resistência e tolerância à erosão; Gradiente textural maior que 1,5 e comumente apresentam mudança textural abrupta; Solos associados a argila de atividade baixa (Tb); A textura dos horizontes superficial e subsuperficial pode ser: arenosa/média e média/argilosa apresentando mudança textural abrupta; arenosa/argilosa e arenosa/muito argilosa.	Argissolo vermelho amarelo	1,27-3,81 mm/h	8,71
D - Taxa de infiltração muito baixa oferecendo pouquíssima resistência e tolerância a erosão; Rasos (prof. < 50cm) ou pouco profundos associados à mudança textural abrupta ou solos profundos apresentando mudança textural abrupta aliada à argila de alta atividade (Ta), minerais de argila 2:1; Solos argilosos associados à argila ou solos orgânicos.	Argissolo vermelho amarelo eutrófico	< 1,27 mm/h	2,61
	Cambissolo Plintossolo		6,47 0,8

Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, (2016), Sartori (2005) e ANA (2014).

Os solos do grupo hidrológico B ocupam 81,41% da BHRDB, já os do grupo C estão em 8,71% da área e os do grupo D, 9,88% do total da área da bacia. Com base nos dados disponibilizados pela ANA (2014), foi possível mapear a área conforme o CN (escala 1:250.000). Com o recorte para a área da BHRDB e reclassificação do CN em quatro níveis de suscetibilidade: Baixa Suscetibilidade; Moderada Suscetibilidade; Alta Suscetibilidade e Muito Alta Suscetibilidade a erosão, obteve-se o Mapa de Suscetibilidade a Erosão (Figura 3.5).

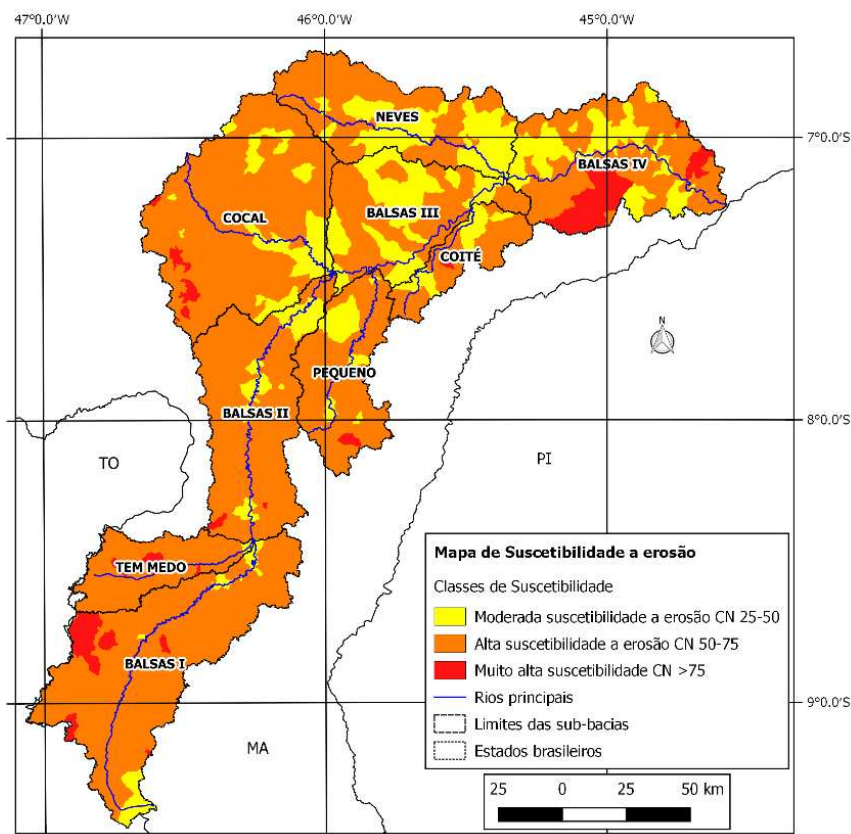


Figura 3.5: Mapa de suscetibilidade à erosão na BHRDB.

Fonte: Os autores.

De acordo com a classificação qualitativa do CN médio para a área, percebe-se que todas as áreas possuem de Moderada a Muito Alta Suscetibilidade, não foram registradas áreas de Baixa Suscetibilidade à Erosão, o que demonstra a necessidade de planejamento para o uso e ocupação do solo na área, para tanto, o conhecimento da extensão de cada uma das áreas é apenas o diagnóstico inicial para auxiliar a tomada de decisão a respeito de como devem ser ocupadas as áreas mais suscetíveis.

Por meio da apresentação qualitativa do CN médio foi possível determinar as áreas ocupadas por cada uma das classes de suscetibilidade na BHRDB, como mostra a Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Suscetibilidade a erosão.

Sub-bacia	Classe de suscetibilidade (% da área)			
	Baixa	Moderada	Alta	Muito Alta
Balsas I		5,38	88,07	6,56
Balsas II		12,46	86,72	0,82
Balsas III		42,9	57,1	-
Balsas IV		27,1	57,51	15,39
Cocal	-	39,17	59,25	1,58
Coité		26,07	71,47	2,45
Neves		38,65	61,35	-
Pequeno		14,37	83,86	1,77
Tem Medo		1,29	92,15	6,57
Total	-	25,24	70,79	3,97

Fonte: Os autores.

Da área total da BHRDB, apenas 25,24% foi classificada como moderada suscetibilidade à erosão, o maior percentual é da classe Alta que ocupam 70,79% da área, já as áreas classificadas como Muito Alta representam 3,97% da BHRDB, estas informações sobre a suscetibilidade à erosão na área da BHRDB são indicativos relevantes com relação a necessidade de ações de conservação de políticas públicas que busquem meios de uso e ocupação do solos que considerem as características físicas e as aptidões e fragilidades da área.

Farinasso *et al.*, (2006), avaliaram o potencial de erosão laminar na bacia do alto Parnaíba, que inclui a BHRDB, e descrevem que: “Os solos com maior capacidade de sofrer erosão laminar encontram-se na parte sul da área de estudo e correspondem principalmente as areias quartzosas (Neossolos). Em contraposição, as áreas com menor erodibilidade encontram-se em sua maioria nos planaltos e platôs e correspondem aos Nitossolos Vermelho Eutrófico e aos Latossolos”. Na área de estudo, os solos descritos como mais suscetíveis a processos erosivos (Areias quartzosas e Neossolos) ocupam 32,08% da área, enquanto que os menos propensos (Latosolo amarelo, Latossolo vermelho e Nitossolos) abrangem 49,32%. Os autores descrevem que a suscetibilidade à erosão está fortemente associada à geomorfologia da região, os valores de perda de solo estimados apresentam alguns locais com mais de 11 ton/ha/ano.

Mantovani *et al.*, (2015) usaram o CN para avaliar padrão do potencial de escoamento superficial na bacia hidrográfica do córrego Guanandy-MS e em suas considerações apontam a necessidade do levantamento das características e do comportamento do meio físico para planejamento para a conservação do solo. Neste sentido, Morgan (2009) destaca que o objetivo da conservação do solo deve buscar reduzir a erosão de modo que a ocupação para produção agrícola, pastoreio ou outra atividade possam ser realizadas com o máximo de sustentabilidade, buscando respeitar a tolerância do solo às perdas relacionadas aos processos erosivos que por serem naturais e não podem ser evitados, mas minimizados. Santos e De Lollo (2016)

estimaram o potencial do escoamento superficial utilizando o CN para a bacia hidrográfica do Córrego Caçula, no município de Ilha Solteira-SP e concluem que o método mostra resultados favoráveis. Para os autores a utilização das classes de solo no modelo permitiu inferir a respeito de possíveis mudanças de uso e suas consequências para o escoamento superficial e consequente erosão e recomendam que a ocupação da área seja realizada conforme a característica física do local para minimizar a erosão e o transporte de sedimentos para os cursos hídricos.

3.5 Considerações finais

O estudo das características morfométricas de bacias hidrográficas pode auxiliar na elaboração de planos de uso e ocupação do solo, de modo que as áreas sejam mais bem aproveitadas de acordo com a aptidão. A avaliar áreas com relação ao escoamento superficial e sua influência na ocorrência de processos erosivos auxilia no entendimento do aporte de sedimentos aos cursos de água além de indicar medidas de conservação necessárias que influenciarão diretamente na disponibilidade e na qualidade das águas superficiais. A maioria dos estudos apresenta dados numéricos e/ou muito técnicos que nem sempre são compreensíveis para os gestores públicos que são os responsáveis pela tomada de decisão com relação à legislação e programas de conservação, por este motivo, propõe-se a apresentação qualitativa do mapeamento resultante do CN, com isso o presente estudo busca a melhor utilização dos dados, especialmente com relação às áreas suscetíveis a processos erosivos na BHRDB.

Espera-se que este estudo estimule a realização de estudos posteriores, com relação ao comportamento do solo em escala que permita maior detalhamento de áreas críticas, além da estimativa de transporte e produção de sedimentos, com isso, embasar a tomada de decisão por entes públicos responsáveis por ordenar o uso e ocupação do solo.

REFERÊNCIAS

- ALVES, L. F. B. *Modelagens matemáticas para simulações computacionais de impacto ambiental no Rio Balsas*. 2009. 60 f. Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/307283>>. Acesso em: 5 fev. 2018.
- ANA. *GeoNetwork Opensource*. Agência Nacional de Águas. 2017. Disponível em: <http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/main.home>. Acesso em: 10 jul. 2017.

ANA. *Nota Técnica nº 46/2018/SPR*. Apresenta a metodologia aplicada para a produção da base vetorial com o Curve Number (CN) para a Base Hidrográfica Ottocodificada de 2014, de escala 1:250.000. Disponível em:

<http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/en/resources.get?id=580&fname=NOTA_TECNICA_46_2018_SPR.pdf&access=private>. Acesso em 08 fev. 2018.

ANTONELLI, V.; Thomaz, E. L. Caracterização do meio físico da bacia do arroio Boa Vista-Guaramiranga (PR). *In: Caminhos de Geografia* 8.21 (2007).

ARAÚJO, G. H. de S.; ALMEIDA, J. R. de; GUERRA, A. J. T. *Gestão ambiental de áreas degradadas*. 11ª ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2014.

BANDEIRA, I. C. N. Org. *Geodiversidade do estado do Maranhão*. 2013.

BARRETO, L., RIBEIRO, M. C., VELDKAMP, A., VAN EUPEN, M., KOK, K., & PONTES, E. (2010). Exploring effective conservation networks based on multi-scale planning unit analysis. A case study of the Balsas sub-basin, Maranhão State, Brazil. *Ecological Indicators*, 10(5), 1055-1063.

BRASIL. *Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981*. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.

BRASIL. *Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012*. Diário Oficial da União, 2012.

CALIL, P. M.; OLIVEIRA, L. F. C.; KLIEMANN, H. J.; OLIVEIRA, V. A. Caracterização geomorfométrica e uso do solo da Bacia Hidrográfica do Alto Meia Ponte, Goiás. *In: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.16, n.4, p.433-442, 2012.

CARDOSO, C. A.; DIAS, H. C. T.; SOARES, C. P. B.; MARTINS S. V. Caracterização morfométrica da bacia hidrográfica do Rio Debossan, Nova Fraiburgo, RJ. *In: Revista Árvore*, Viçosa, MG, v.30, n.2, p.241-248, 2006.

CARVALHO, R. G. As bacias hidrográficas enquanto unidades de planejamento e zoneamento ambiental no Brasil. *Caderno Prudentino de Geografia*, n. 36, p. 26-43, 2014.

CHEREM, L. F. S.; SILVA, G. B., ZANCOPÉ, M. H. C.; & Rosa, L. E. (2018). Controle Litoestrutural Na Morfologia Holocênica De Planície E Canal No Alto Curso Do Rio Meia Ponte (Goiás). *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 19(4).

CORREIA FILHO, F. L. GOMES, E. R.; NUNES, O. O. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de São Raimundo das Mangabeiras. CPRM, 2011.

DANTAS, M. E.; SHINZATO, E.; BANDEIRA, I. C. N.; SOUZA, L. V.; RENK, J. F. C. Compartimentação geomorfológica. *In: BANDEIRA, Iris Celeste Nascimento Org. Geodiversidade do estado do Maranhão*. 2013.

DOS SANTOS, F. M.; DE LOLLO, J. A. Cartografia digital para estimativa de escoamento superficial visando ao planejamento urbano. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, p. 663-675, 2016.

FARINASSO, M.; CARVALHO JUNIOR, O. A.; GUIMARÃES, R. F.; GOMES, R. A. R.; RAMOS, V. M. Avaliação qualitativa do potencial de erosão laminar em grandes áreas por meio da EUPS equação universal de perdas de solos utilizando novas metodologias em SIG

para os cálculos dos seus fatores na região do Alto Parnaíba PI-MA. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 7, n. 2, 2006.

FERRARI, J. L.; DA SILVA, S. F.; SANTOS, A. R.; GARCIA, R. F. Análise morfométrica da sub-bacia hidrográfica do córrego Horizonte, Alegre, ES. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v.8, n.2, p.181-188, Recife, 2013. Disponível em:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=119027922016>> ISSN 1981-1160. Acesso 18 jan 2018.

FREITAS, M. I; Silva, R. N. da; Rodrigues, E. E.; Filho, O. C.; Pereira, J. M.;Gedeon, A. D.; Mendes, J. L. P.; Fernandes, J. R. R.. Caracterização das águas do Rio Balsas. In: *XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 2000, Porto Alegre-RS. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

GRASS Development Team, 2017. Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) Software, Version 7.2. Open Source Geospatial Foundation. Electronic document: <http://grass.osgeo.org>

HIRUMA, S. T.; PONÇANO, W. L. Densidade de drenagem e sua relação com fatores geomorfopedológicos na área do Alto Rio Pardo, SP e MG. *Revista do Instituto Geológico*, v. 15, n. 1-2, p. 49-57, 1994.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Cidades*. Disponível em:< <https://cidades.ibge.gov.br/>> Acesso em: 05 mar. 2019.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. *Normais Climatológicas do Brasil 1981-2010*. Disponível em:< <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>>. Acesso em 10 fev. 2019.

MANTOVANI, J. R. A.; CUNHA, E. R.; BACANI V. M.; FERREIRA, C. C.; RUI, S. L. Análise do comportamento do escoamento superficial através do método curve number na bacia hidrográfica do córrego Guanandy-MS. In: *XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. Anais... João Pessoa-PB, 25 a 29 de abr 2015. p. 5590-5597.

MARTINS, S. V. Recuperação de áreas degradadas: como recuperar áreas de preservação permanente, voçorocas, taludes rodoviários e áreas de mineração. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2013.

MONTES, M. L., COSTA, R., SILVA, G., FONSECA, E., ORLANDI, R., LIMA, E., ... & SOKOLONSKI, H. *Zoneamento geoambiental do Estado do Maranhão: diretrizes gerais para a ordenação territorial*. Salvador, Ministério de Planejamento, Orçamento e Coordenação/IBGE, 1997.

MORGAN, Royston Philip Charles. Soil erosion and conservation. John Wiley & Sons, 2009.

OLIVEIRA, Paulo T. S. de *et al*. Caracterização morfométrica de bacias hidrográficas através de dados SRTM. *Rev. bras. eng. agric. ambient.*, Campina Grande, v. 14, n. 8, 2010 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662010000800005&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 03 nov. 2018.

OLIVEIRA, V. A. de. Manual técnico de pedologia. Rio de Janeiro: IBGE, 2007.

QGIS Development Team, 2017. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation. Disponível em: <http://qgis.osgeo.org>

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; DE OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. 2013. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SARTORI, A.; LOMBARDI NETO, F.; GENOVEZ, A. M. Classificação hidrológica de solos brasileiros para a estimativa da chuva excedente com o método do Serviço de Conservação do Solo dos Estados Unidos Parte 1: Classificação. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 10, n. 4, p. 05-18, 2005.

SOARES, M. R. G. D. J., Fiori, C. O., SILVEIRA, C. T. D., & Kaviski, E. (2017). Eficiência do método curve number de retenção de águas pluviais. *Mercator (Fortaleza)*, 16.

TEODORO, V., TEIXEIRA, D., COSTA, D., & FULLER, B. (2007). O Conceito de Bacia Hidrográfica e a Importância da Caracterização Morfométrica para o Entendimento da Dinâmica Ambiental Local. *Revista Brasileira Multidisciplinar*, 11(1), 137-156. doi:<https://doi.org/10.25061/2527-2675/ReBraM/2007.v11i1.236>

TONELLO, K. C.; DIAS, H. C. T.; SOUZA, A. L.; RIBEIRO, C. A. A. S.; LEITE, F. P. Morfometria da bacia hidrográfica da Cachoeira das Pombas, Guanhães-MG. *Revista Árvore*, v.30, p.849-857, 2006.

TORRES, F. T. P.; MACHADO, P. J. O. *Introdução à hidrogeografia*. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

TUCCI, C. E. M. *Hidrologia: Ciência e Aplicação*. 4.ed. 7ª reimp. Porto Alegre: Editora da UFRGS/ABRH, 2015. 943p.

USDA – United States Department of Agriculture. Hydrology Training Series – *Module 103 – Runoff Concepts Study Guide*. Disponível em <<https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detailfull/national/water/quality/?cid=stelprdb1044570>>. Acesso em 02 abr. 2019.

**CAPÍTULO 4 – ASSESSING THE PRESENCE OF HEAY METALS AND
ECOLOGICAL RISK IN BRAZILIAN CERRADO: THE CASE OF
BALSAS URBAN AREA**

**AVALIANDO A PRESENÇA DE METAIS PESADOS E O RISCO
ECOLÓGICO NO CERRADO BRASILEIRO: O CASO DA ÁREA
URBANA DE BALSAS**

Este artigo segue as normas das revistas científicas da Elsevier.

Assessing the presence of heavy metals and ecological risk in Brazilian Cerrado: the case of Balsas urban area.

Ana Paula de Melo e Silva Vaz¹, Sandro José Froehner², Sandra Martins Ramos³

¹Department of Environmental Engineering, Federal University of Maranhão, Campus Balsas-MA.

²Department of Environmental Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba-PR.

³Infrastructure and Transport Technology Institute, Federal University of Paraná, Curitiba-PR.

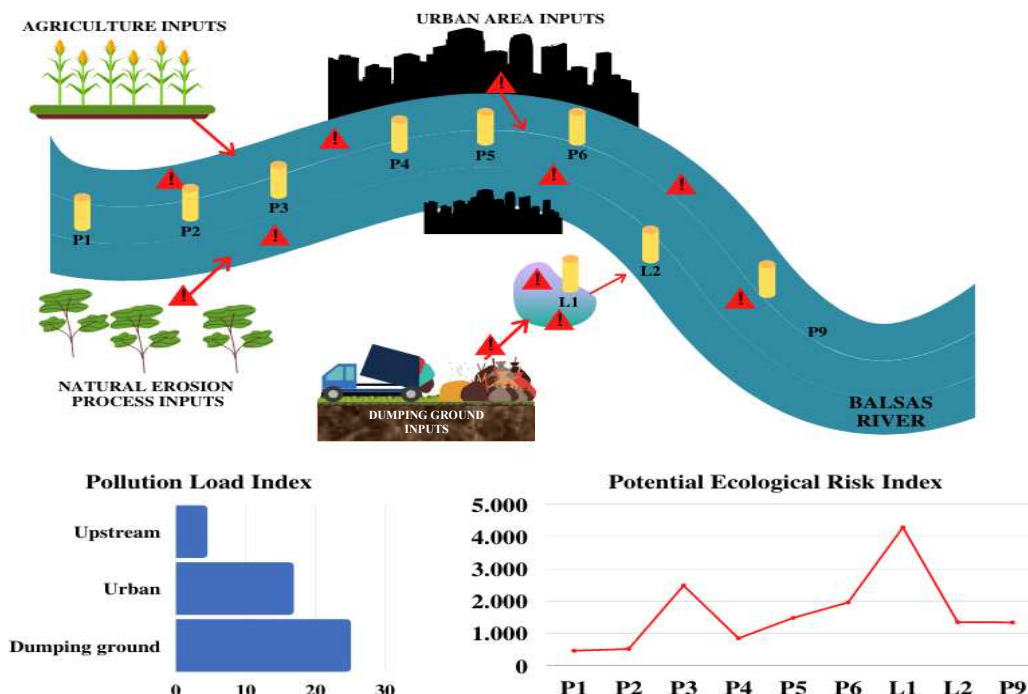
Corresponding author: ana.vaz@ufma.br

Highlights

- Anthropogenic sources of heavy metals can influence sediment geochemistry;
- Environmental indexes were calculated to address these changes in the Balsas river
- Indexes and Principal Component Analysis point the probable heavy metal sources.
- Highest Potential Pollution Index was found close to the dumping ground.
- Ecological Risk and Factor also have highest values closest to dumping ground.

GRAPHICAL ABSTRACT

HEAVY METAL CONCENTRATIONS CHANGES ALONG THE BALSAS RIVER



ABSTRACT

This work reports the change in heavy metals concentration on sediments from the Balsas River. The study were held in Balsas urban area, the biggest city in the south of the State of Maranhão located in the new agriculture frontier in the northeast a continuous zone formed by Maranhão, Tocantins, Piauí, and Bahia states known as MATOPIBA. To evaluate the impact, the concentration of extractable heavy metal was examined using core sediments in order to associate with main human land use. The heavy metals As, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, and Zn were examined in nine sample sites. Geoaccumulation Index (I_{geo}) and Enrichment Factor (EF) helps to understand the changes and impacts. Both indexes showed an increase of As, Ni, Mn, Pb, and Zn in most of the sample stations along time. However, EF revealed the crustal origin of Cr, Cu, Fe, and Mn due to the erosion process. Sample station L1 shows high values to all heavy metals and indexes,

except for Zn, Potential Ecological Risk Factor (Eri) As (4191.77), Cr (0.74), Cu (5.34), Mn (1.61), Ni (2.83), Pb (4.17), and Ecological Risk Index (RI) (4281.9). L1 is the closest sample station to the dumping ground these high values are probably due to the decomposition of the urban waste. P4 has the highest values of Zn and its influence on Eri Zn (4.17). P4 is in a known place of untreated sewage discharge. Overall, the indexes register some contamination at all sample stations especially due to urban area and dumping ground as shown by Pollution Load Index. That demonstrates how human activities can affect surface water. The results show the necessity of the proposition of remediation strategies as well as some changes in urban infrastructure management to avoid the increase of environmental impacts.

Keywords: heavy metals; geochemical changes; environmental impact; land-use; aquatic ecosystem.

4.1 Introduction

The south of Maranhão, recently occupied by agriculture, became one of the largest areas of soya bean production in the world. The high productivity is attributed to the climate, and every year the cultivated area increase (De Miranda et al., 2014). The appropriate conditions for soya bean cultivation are found in the south of the State of Maranhão, there it is found large accounting for the label of one the largest soya bean Brazilian producer. Many cities in that area had rapidly grown due to the inclination for this kind of culture. Particularly, the city of Balsas is an example of the expansion for growing of soya bean and other crops, such as corn. The city of Balsas, as well the state of Maranhão, is considered the last agricultural frontier in Brazil, attracting many people from the south of Brazil to start a business in urban and rural areas. The increase of

agriculture areas started since many people move from the southern part of Brazil looking for new areas to grow crops, especially because they were interested in large areas and the production in the south of Brazil was low. With more people moving to a new area, more services are required. According to IBGE (2018), agribusiness is responsible for 27.5% and private services for 53.7% of the total income of the city.

In general, in Brazil, there is a lack of essential public services such as sewage and solid waste treatment, a big challenge for the local governments. In the north and northeast of the country, the situation is even worst, aggravated in rural areas. Definitely, the main problems fall to drinkable water distribution, sewage collect, and distribution, as well as solid waste. The main problems concern water, sewage, and the appropriate destination of solid waste. Many anthropic activities let the print on nature but sometimes is not easy to measure those effects. Fang et al., (2019) says that sediments can affect the water quality, considering that rivers receive most effluents and runoff containing metals among other organic compounds. Usually, monitoring programs scan the presence of metals in order to classify the water body for using a different purpose. It is not rare to compare the metal concentration in sediments with the geological occurrence in the study area (Loska et al., 2003). In fact, high Total Organic Carbon (TOC) values imply high accumulation of metal and organic compounds (Brumsack,1989) relate high TOC contents to the enrichment of specific trace metals such as Ag, Cu, Mo, Ni, V, and Zn.

Several studies use Heavy Metal Concentrations (HMC) to understand environmental and anthropogenic changes or to define legal limits in Brazil. Most of the researches developed in the southeast or south of the country. These indexes are well established in the literature and are used to understand the level of local pollution. However, in Brazil, such studies are scarce, showing the increase of metals due to anthropic activities along time. For instance, Da Silva (2002) examined the profile of

metals in core sediments of the Tietê-Pinheiros river system, for Pompêo et al., (2013) the concentration of metals in core sediments showed the degradation of water quality through the accumulation of heavy metals associated with soil use and land occupation.

The presence of metals in core sediments can be used undoubtedly, to reconstruct past scenarios and the evolution of the contamination level (Mortatti et al., 2010). Some metals, due to their unmistakable source and origin, aligned to their lower natural occurrence, are used as fingerprints to trace organic matter as well as, commonly observed in urban and rural areas (Macedo et al, 2017; Galoski et al., 2019).

The urban areas seem to be more affected, especially when sewage and solid waste are not properly collected and accumulation of metals on sediments is inevitable. Mortatti et al., (2010) used the distribution of metals to examine the degradation of the basin in Brazil associated with soil and land occupation. Similarly, Vieira et al., (2019) demonstrated the effects of human activities on water quality simply examine the occurrence of metals in core sediments. The accumulation of metals in sediments is definitely associated with the establishment of urban areas.

Machado et al., (2017) described in detail the deterioration of water from the Barigui River as well as the city of Curitiba is growing since its foundation. Not only the accumulation of metals assessed in watersheds accompanied by accumulation indexes such as I_{geo} and EF but also the toxicity examined according to the availability of metals to microorganisms (Schmitz, 2018). To lower the costs, monitoring programs, most of the time, take advantage of comparing the concentration of metals with threshold values established on literature capable to trigger toxic effects on microorganisms or even in humans (Ruman et al., 2014).

The toxicity and probable toxicity can be measured by simple comparison to threshold values. For example, the Potential Ecological Risk Factor relates to the toxicity

of the elements and contamination factor. The continental dimension of Brazil is one of the reasons why there is a lack of studies in areas far from important centers. Such studies might be essential in helping authorities to make decisions about managing soil use and land occupation. Here, the MATOPIBA region has none detailed study associating the intensive agriculture and land occupation, focused on the south of Maranhão. There is a tradition of monoculture (soya bean) in that area and certainly is affecting water bodies. Thus, this study is the first to demonstrate the increase of impacts on soil and water due to the lack of sewage and solid waste collection induced by the increase of services demanded by agriculture.

Some studies aimed to evaluate the heavy metal concentration in the northeast region of Brazil, such as Aprile and Bouvy (2008) that studied a river basin in Pernambuco state. Santos (2015) that evaluate an urban river area in Jacobina in Bahia, Silva (2019) analyzed the Japaratuba river basin, on Sergipe state using HMC to evaluate the environmental impacts and Rios (2018) held research of heavy metal distribution at the estuary of Jaguaribe River in Ceará state.

There are only three studies in areas close to the present study area. One of them, carried out by Brito et al., (2020) that studied an area with a similar type of soil and land use (mainly agriculture) at the Uruçuí-Preto river basin. Costa et al., (2018) that studied the Parnaíba Springs National Park to evaluate the soil quality at the preservation area. There is only one study carried out in the same area of Balsas River Basin (BRB) but the aim of Bressan et al., (2013) was to know the soil chemical characteristics for agriculture proposes, and so, they did not analyze HMC.

Agriculture is the main activity in the area, but particularly in the urban area of Balsas City, the untreated sewage is discharged into the soil or directly into the rivers, and solid waste is sent to the local dumping ground. Therefore, to understand how the

urban area and human activities impact the area and water bodies profile of metals in core sediments were examined to understand how anthropogenic activities can be related to heavy metals concentrations.

Some anthropogenic activities are tracked by the occurrence of unnatural metals as was described by Nicholson et al., (2003) found that major sources come from “atmospheric deposition, sewage sludge, livestock manure, inorganic fertilizers and lime, agrochemicals, irrigation water, industrial by-product wastes, and composts”.

Understanding how anthropic activities change the geochemistry in the area is very important to support different environmental policies according to the reality of the area. The study aims to assess the sediments heavy metals concentrations on the urban and agricultural area in Balsas and determine the environmental impact in the area through the calculation of Geoaccumulation Index, Enrichment Factor, Potential Ecological Risk Factor, and Potential Ecological Risk Index.

4.2 Material and Methods

4.2.1 Study area and sediment core sampling

The Balsas River Basin covers an area of approximately 25,500 km² and has near 180,000 inhabitants distributed in 9 different cities. The biggest city is Balsas, founded in 1918, located in the south of the state of Maranhão, and has an estimated population of 93,000 inhabitants (IBGE, 2018), which 77% of the population live in the urban area. Since 20-30 years ago, agriculture became the main economical activity, being vast areas deforested for agriculture purposes. Because of those changes, some places along the Balsas River, including agriculture and urban influence was selected for sample collection as shown in Figure 4.1.

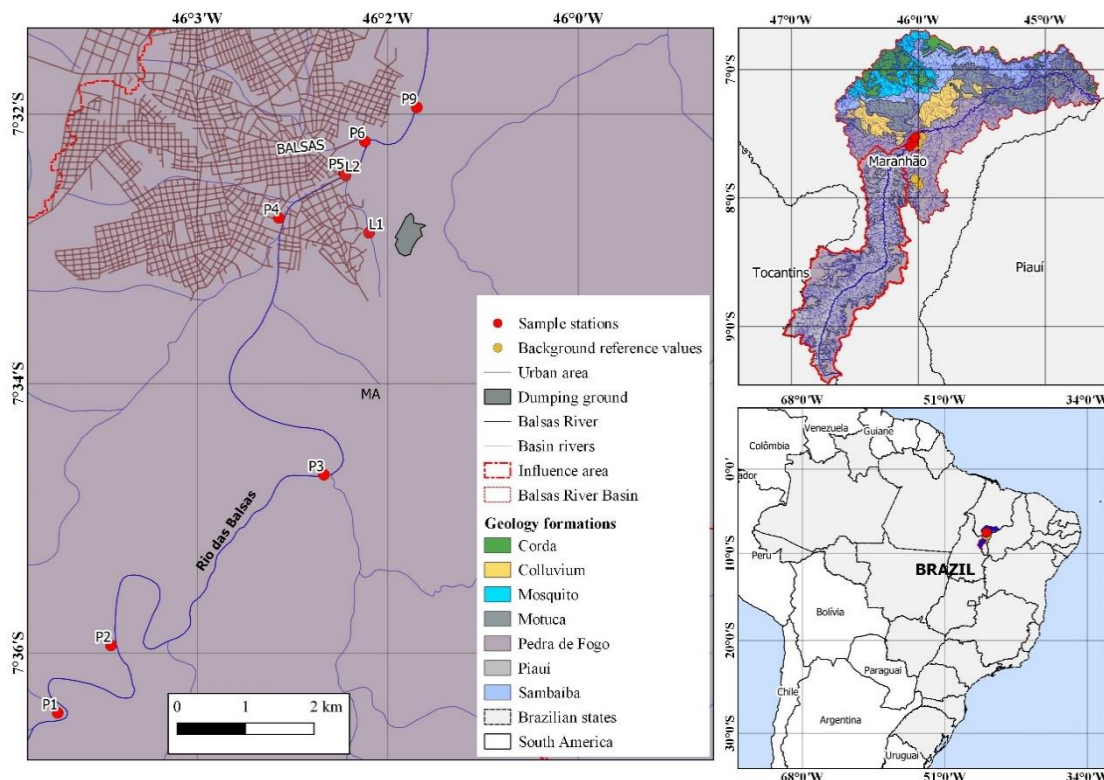


Figure 4.1: Location of the study area and sampling points.

The region is known as MATOPIBA and is the new agricultural frontier in the country. MATOPIBA is a continuous zone formed by **Maranhão**, **Tocantins**, **Piauí**, and **Bahia** states. It is an important area for agricultural purposes, such as the Brazilian government established an Agricultural Development Plan for MATOPIBA through Federal Decree no. 8.447/2015, which includes guidelines for economical and sustainable development for agriculture and livestock activities held in the area. The climate is tropical with dry winter (AW') according to Köppen's classification, with two well-defined periods: a rainy season from January to June, with monthly averages over 132.6 mm, and a dry period between July and December, with a peak between May and July, when rainfall ranges from 3.4 to 159.8 mm (Correia Filho et al., 2011). The average annual precipitation is 1216.3 mm and the average monthly temperature is 26 °C. The Cerrado, a savanna type biome, covers the high plateaus and lower flat areas. According to Correia Filho et al. (2011), the region is located in the transitional area between the

Amazon and the Western Northeast Region and has topographic features in the western portion of the Amazon, flat features, hinterlands in the eastern-southeastern sector, and subtabular relief that constitutes the *cuestas* of the central portion of the basin". "The typical vegetation landscape within the Cerrado biome consists of the well-drained interfluves with gallery forests following the watercourses. The Cerrado varies in form, ranging from dense grassland, usually with a sparse covering of shrubs and small trees, almost closed woodland with canopies maximum of 15 meters (Ratter et al., 1997).

The geology is the main natural player in geochemistry composition, Balsas Group, which has rocks from the Piauí, Pedra de Fogo, Motuca and Sambaíba Formations composes the local Geology. These Formations outcrop in the central portion and all the south of the state of Maranhão. The other formations found in the area are Corda, Mosquito, and Colluvium. The sedimentary rocks occupy approximately 98% of the state of Maranhão, including the tectonic domains of the sedimentary basins (Parnaíba, Sanfranciscana and São Luís) and the Cenozoic Superficial coverings (BANDEIRA, 2013). The geology composition rules the relief and reflects in the rocky slab river channel, so there were few sites with sediments deposits deep enough to collect the cores. The first part of this study was mapping the area to understand how the runoff and the transportation of the sediments and associated with geomorphology. In possession of the maps, it was possible to determine the sampling points selected according to the different anthropogenic influences. The cores were collected to represent three different impact zones: Upstream to represent agriculture, Urban Area to represent the regular anthropic activities and sewage discharge, and Dumping Ground area to try to understand the impact of the urban waste management.

Salminen (2018) describes that the surface floodplain and sediments usually are affected by recent anthropogenic activities and probably contaminated, while deeper

samples usually show natural variation. For this reason, the samples collected in 50 mm diameter PVC tubes, approximately 45 cm long, longer cores were not available due to the rocky bottom. After collection, the samples were refrigerated and then frozen until they opened for slicing. Figure 3 shows the preparation for core collection at P3 and the cores from P1, P2, and P3 after axial opening. The cores sliced at 2 cm intervals, as described in IAEA (2003).

The area is covered by different types of soil such as: Sand Quartz (6.6%); Red Yellow Ultisols(5.7%); Eutrophic Red Yellow Ultisols (1.7%); Inceptisols (4.3%); Yellow Oxisols (56.9%); Lithic Entisols (22.3%); Alfisols (0.5%); and Red Oxisols (1.5%). The main soil occurrence are of Yellow Oxisols and Lithic Entisols that together cover over 78% of the area as determined by Vaz et al (2020, in press a) and Bandeira (2013).

4.2.2 Particle size and Total Organic Carbon

The particle size was divided in two different parts, to separate sand to the fines, the sieved material (mesh: 4.00; 2.00; 1.00; 0.500; 0.250; 0.125 e 0.063 mm). The fine-grained (<63 μ m) was held the pipetting method based on sedimentation Stokes law, as described in Almeida et al., (2012). The individualization of the percentage of silt and clay was adopted only in the samples has more than 5% of the total dry weight. The sediments are classified according to the content of sand, silt, and clay. The reason for choosing the use of only particles <63 μ m of the sediment in the analysis is justified by the study by Li et al., (2020), who determined that clay was the main factor in the prediction of the fingerprint's that refers to 73.5 % of the granulometry composition. The restriction of the analysis for the fine part of the sediment is corroborated by Owens et

al., (2016) who describes that the effect of the particle size can be minimized in two ways, by restricting the particle size to $<63\mu\text{m}$ or by using correction factors.

Total Organic Carbon (TOC) was analyzed by the combustion method (Shimadzu, Model TOC – V-CHP) the samples preparation for removing the inorganic carbon was held according to the procedure described by Galoski et al., (2019).

4.2.3 Bioavailable Metals

To determine the concentration of bioavailable metals, the samples, previously dried and sieved ($<63\mu\text{m}$), were prepared according to the procedure described in the method EPA 3050-B (USEPA, 1996) and according to the adaptation described by Schmitz (2018). The following metals analyzed Arsenic (As), Chromium (Cr), Copper (Cu), Iron (Fe), Manganese (Mn), Nickel (Ni), Lead (Pb), and Zinc (Zn), analyzes were performed using ICP-AES.

4.2.4 Data analysis

To achieve the perspective of changes at the sediment according to the changes of soil use, some index and others performed at the collected data such as described ahead.

Geoaccumulation Index (I_{geo}), described by Muller (1969), which is possible to classify in seven ranges of changes in trace concentrations (Eq. 4.1).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Where

C_n – measured concentration in the environment;

B_n – geochemical background value.

Muller (1969) proposed to correct the background values to avoid any interference of local conditions by multiplying the background values by 1.5. To classify I_{geo} : Uncontaminated ($I_{geo} \leq 0$); Uncontaminated to moderately contaminated ($0 < I_{geo} \leq 1$); Moderately contaminated ($1 < I_{geo} \leq 2$); Moderately to heavily contaminated ($2 < I_{geo} \leq 3$); Heavily contaminated ($3 < I_{geo} \leq 4$); Heavily to extremely contaminated ($4 < I_{geo} \leq 5$); and Extremely contaminated ($I_{geo} \geq 5$).

Enrichment Factor (EF) According to Loska et al., (2003) Buat-Menard proposes the EF and is calculated for each sample station relative to the background values of the abundance of chemical elements in the local parent rocks. Eq. 4.2 presents how to calculate EF.

$$EF = \frac{\frac{C_x}{C_{ref}}_{sample}}{\frac{C_x}{C_{ref}}_{background}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Where

C_x – concentration of the interest element;

C_{ref} – geochemical background value.

In this work, the background values are based on the data collected by CPRM as reference values (Lima and Leite, 1978). There are two options to choose the reference element according to Loska et al., (2003), the first option is to select the element with minimum concentration, or low natural percentage in that area. The second option is to select elements in opposite situations according to concentration than the first option, i. e., select the element with the highest geological concentration.

The literature has used Sc, Mn, Al, and Fe more often than other elements. For instance, Charzyński et al., (2017) choose Fe as a reference element for normalization however, the area has strongly influenced by basalt, which comes from the tops of the tables and reaches the river basins. Whilst Reimann and Carriat (2005) found that

industrial and populated, areas definitely influenced metal accumulation demonstrated by EF. In this, particular case, the reference metal was Mn. Yet, the authors highlight the geological or biogenic relations that can affect the results of EF based on Mn. One more characteristic of the reference element is the need for representing the basal concentration (Loska et al, 2003). Therefore, in this study, we select Mn as a reference element.

According the value of EF, the results classify as: deficiency to minimal enrichment ($EF < 2$); moderate enrichment ($2 < EF < 5$); significant enrichment ($5 < EF < 20$); very enrichment ($20 < EF < 40$); extremely high enrichment ($EF > 20$). The presence of metals might have toxic potential and in usually the impact measured by some indexes such as Contamination Factor (Cfi), Potential Ecological Risk Factor (Eri) and Potential Ecological Risk Index (Hakanson, 1980).

Contamination Factor (Cfi): this method describes the contamination of toxic substances in a lake or a sub-basin as shown in Eq. 4.3.

$$Cfi = \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Where

C_{0-1}^i – the mean content of the substance from minimum 5 sample sites which provide an even coverage of the accumulation area;

C_n^i – pre-industrial reference value for the substance (background values).

To classify the results, Hakanson (1980) proposed: $Cfi < 1$ – low contamination factor; $1 < Cfi < 3$ – moderate contamination factor; $3 < Cfi < 6$ – considerable contamination factor; $Cfi \geq 6$ – very high contamination factor.

Potential Ecological Risk Factor (Eri): this method expresses the potential ecological risk in a quantitative manner and is calculated according to Eq. 4.

$$Eri = T_r^i * C_f^i \quad \text{Eq. 4}$$

Where

T_r^i – the toxic response for a given substance;

C_f^i – the contamination factors.

To describe the ecological risk factor: $Eri < 40$ – low potential ecological risk; $40 < Eri < 80$ – moderate potential ecological risk; $80 < Eri < 160$ –considerable potential ecological risk; $160 < Eri < 320$ —high potential ecological risk; $Eri > 320$ – very high potential ecological risk at hand for the substance.

To calculate Eri have used the following Tri values: As (10); Cr (2); Cu (5); Mn (1); Ni (5); Pb (5) and Zn (1) as described by Hakanson (1980), Brito et al., (2020), and Ahamad et al., (2020), the Eri for Fe was not calculated.

Potential Ecological Risk Index (RI): described as a different way to point out some differences of principal pollutions profiles. Is the sum of all the values of risk factors (Eq. 4.5).

$$RI = \sum_{i=1}^n Eri = \sum_{i=1}^n Tri * C_f^i \quad \text{Eq. 4.5}$$

To classify the RI, the author proposed: $RI < 150$ – low ecological risk; $150 < RI < 300$ – moderate ecological risk; $300 < RI < 600$ – considerable ecological risk; $RI > 600$ – very high ecological risk.

Pollution Load Index (PLI): proposed by Tomlinson et al., (1980) this method uses the average of all the substances used in the analysis and its relation to the background concentrations (Eq. 4.6).

$$PLI = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots Cf_n)^{1/n} \quad \text{Eq. 4.6}$$

The authors also proposed to use bioavailable concentrations instead of total concentrations, especially because total content does not reflect the substances dynamic in the environment. The index results in only two classes: Contaminated ($PLI > 1$) and Not contaminated ($PLI < 1$).

4.2.5 Background values

In order to describe the mineral characteristics of Brazil, the Brazilian Geological Services (CPRM) analyzed the rocks of several areas in the country. All the data of the mineral survey are available for online consult at (<http://geowebapp.cprm.gov.br/ViewerWEB/>). The project “Global study of the mineral resources of Parnaíba sedimentary basin” (Lima and Leite, 1978) covers the study area, and so the heavy metals concentrations of parental rock from the two different geological formations (Pedra de Fogo and Piauí) were used to calculate the mean background values and then to calculate I_{geo} , EF, Cf, Eri, RI, and PLI. The background values used as follows ($\mu\text{g/g}$): As (0.01); Cr (34.17); Cu (13.5); Fe (32166.67); Mn (108.33); Ni (23.92); Pb (18.38); and Zn (27.58).

4.2.6 Statistical analysis

To analyze the data were applied non-parametric tests as well as Principal Component Analysis (PCA) of two factors, Cluster Analysis (CA) using Euclidean distance and Correlation Table. To obtain the stats results, a computer-based program PAST version 2.17c (Hammer, 2001) was used.

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Properties of sediments, Heavy metals contents, and I_{geo}

To obtain a perspective of the granulometry composition, one core from each zone representing the distinct areas of the river was used as follows: P3 – Upstream; P4 – Urban area; P9 – Dumping ground. In the cores, P3 and P4 predominate sand, 92, and 99.2 %, and P9 –

respectively. Fine particles, clay, and silt are present in lower amounts, 5% silt, and 3% clay for P3 and 0.8% of silt for P4. In P9, the examined layers varied between medium texture and very clayey texture, in general, the core classified as very clayey (1% sand, 2% silt, and 97% clay). It is interesting that at the bottom of the core, the granulometry composition is dominated by silt and clay, in contrast to the upper part of the core, in which sand dominates the composition. Table 4.1 shows the concentration of metals examined in the cores.

Table 4.1: Heavy Metal content per sampling station, Balsas River

Sample Station	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
µg/g (dry weight)									
P1	Mean	0.42	1.31	0.86	527.60	4.03	4.20	6.18	28.44
		±0.41	±0.16	±0.19	±91.10	±0.61	±3.52	±4.56	±24.95
	Range	0.01-1.27	0.93-1.48	0.46-1.07	417.15-662.80	3.05-4.91	0.48-8.24	1.27-11.32	2.04-57.07
P2	Mean	0.48	1.47	0.76	488.34	3.25	5.46	8.80	38.03
		±0.46	±0.22	±0.26	±104.00	±1.29	±5.51	±8.09	±39.68
	Range	0.01-1.21	1.18-1.79	0.45-1.16	362.84-622.67	1.69-4.67	0.55-12.62	1.22-19.99	1.90-8.02
P3	Mean	0.80	3.58	1.13	1853.74	14.55	7.32	11.99	48.88
		±0.35	±2.81	±0.75	±1188.17	±11.08	±6.66	±10.86	±45.43
	Range	0.01-1.20	1.27-9.55	0.39-2.51	499.08-3903.62	2.85-30.14	0.48-16.50	0.90-27.97	1.71-109.98
P4	Mean	2.40	8.17	8.62	5810.07	110.17	11.78	14.28	62.23
		±0.31	±0.93	±8.45	±532.10	±19.33	±6.70	±11.01	±48.26
	Range	1.98-2.86	7.18-10.10	4.06-26.95	5235.89-6898.48	91.79-147.75	4.75-20.22	3.16-29.49	12.44-121.65
P5	Mean	1.43	7.00	2.48	4145.71	33.55	7.04	10.63	44.04
		±0.38	±2.01	±0.60	±990.34	±17.04	±5.17	±7.75	±37.87
	Range	0.95-2.15	4.60-10.69	1.44-3.57	2651.10-6025.10	15.10-71.17	1.46-13.39	2.14-20.37	4.66-88.95
P6	Mean	1.90	11.35	4.39	6272.74	46.28	8.12	11.38	47.07
		±0.62	±2.10	±0.98	±1364.22	±24.76	±4.74	±6.72	±35.30
	Range	0.89-2.66	8.12-15.40	2.65-5.52	4471.79-8713.70	14.08-92.26	2.52-14.26	4.08-20.19	8.54-90.37
P9	Mean	1.29	8.64	3.40	4894.68	55.31	6.99	9.33	39.67
		±0.50	±1.21	±0.70	±743.49	±13.98	±4.21	±5.77	±30.77
	Range	0.71-2.61	7.12-10.78	2.16-4.34	3692.07-6068.66	29.39-77.67	2.25-11.47	3.22-16.39	7.41-70.96
L1	Mean	4.19	12.66	14.45	8594.41	174.95	13.52	15.32	50.40
		±0.49	±1.32	±3.00	±891.07	±22.93	±3.21	±4.33	±21.78
	Range	3.16-4.73	10.63-14.90	11.30-20.13	7346.05-10150.88	139.66-205.44	9.09-18.41	10.09-21.86	22.31-89.73
L2	Mean	1.29	12.50	10.81	6437.46	61.52	8.09	12.56	39.62
		±0.68	±6.71	±3.92	±2909.70	±36.40	±5.14	±7.00	±24.62
	Range	0.38-2.53	5.77-19.96	4.34-15.34	3631.48-9420.85	23.47-102.92	1.75-16.48	3.54-22.89	8.72-80.63

± Standard deviation

The average background value decreases as follows: Fe > Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > As, while considering the maximum values from Table 2 shows: Fe > Mn > Zn > Pb > Ni > Cr > Cu > As. The decreasing order change can indicate anthropogenic inputs of Zn, Pb, Cr, and Ni. The highest value was found for Fe (8,594.41 µg/g) at L1, while the lowest concentration was found for As (0.42 µg/g) at P1.

Comparing to the results of Silva (2019), most sampling stations presented lower values (in µg/g), as follows: Cr (19.96) at L2 and Cu (26.95), Ni (20.22) and Pb (29.49) at P3. Only Zn (121.65), also at P3 has higher values while the author found Cr (57.22), Cu (33.73), Ni (56.44), Pb (37.51), and Zn (85.93). Reimann and Caritat (2005) describe that usually, elements of interest and reference elements may have “different transport characteristics and fates; their geochemical cycles can be quite divergent”. Something that can explain the grouping of Ni and Zn is that they are absorbed onto fines during weathering.

Brito et al., (2020) studied an agricultural area with similar soil type and use, they aimed to determine the Reference Quality Values (RQV), as their research is the one held in the closest area to this study area, RQVs defined concentrations of trace metals: Fe (18718.65); Cr (43.44), Zn (1.28); Pb (2.73), Cu (0.74); and Ni (0.80). The authors also measured Mn (6.89), but it was not used to the composition of the RQV. Comparing with RQVs from Brito et al., (2020), only Fe and Cr are lower than the values proposed by the authors. On the other hand, for the following elements, there are higher values at P4 for Zn (121.65), Pb (29.49), Cu (26.95), and Ni (20.22), and for Mn (205.44) at L1 has higher values than the ones determinate by the authors. Two research held in the northeast of Brazil will help to understand the changes in As. One is the RQV defined by the State of Pernambuco (CPRH, 2014) that limit As to 0.6 µg/g, and Moura et al., (2018) that established the RQVs for the State of Alagoas where the limit of As is 0.66 µg/g. The

highest value of As is at L2 with 19.96 $\mu\text{g/g}$ and is much higher than the references of these two authors. According to background values is possible to see the anthropic interference in most of the HMC, except Fe, as reported by Spera et al., (1999) the quartz of the sandy soils are covered by hematite, which can explain the high values of Fe even in the background values.

Agriculture can explain the HMC in the upstream zone, as described by Nicholson et al., (2003), Mendes et al., (2006) and Nacke et al., (2013). As evaluated by Tang et al., (2010) the agricultural intensification development and its results in the geochemical composition of the sediments, they describe that the use of phosphate fertilizer may be responsible for the levels of heavy metals in the sediments, especially because crops absorb only 10-15% of what is applied. The concern of the relation between fertilizing and heavy metals is exposed at some regulations instructions of the Agriculture Ministry in Normative Instruction SDA n° 27/2006 and Normative Instruction SDA n° 7/2016 (BRASIL, 2006; BRASIL, 2016). This instruction limits the maximum concentration of some heavy metals, such as As, Cd, Pb, Cr, Hg, Ni, and Se, the limits depend on the use of the fertilizer. Guilherme et al., (2007) point that the inorganic fertilizers usually have high contents of heavy metals considered highly dangerous, the authors classified 12 dangerous heavy metals: As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, V, Zn, and the radio nucleus Rd^{226} . The study evaluates the risk associated with the use of fertilizers in agriculture.

Yellow Oxisoil is the major soil type and covers 56.6% of the area and is known as good soil for agriculture as presents good permeability and high porosity, but usually has low fertility (Magalhães and Miranda, 2014; Borghi et al., 2014), which explain the use of fertilizers in the area. In Brazil the use of fertilizers is in constant growth, agriculture uses over 34 million tons in 2017, 35.5 million tons in 2018, and 36.2 million tons in 2019. Alloway (2008) studied the Zinc in soils and its relation with crop nutrition,

and report that commonly sandy tropical soils, with high calcium carbonate and high magnesium and/or bicarbonate or irrigation water present zinc deficiencies. And Li et al., (2020) evaluated a karst catchment in the southwest of China and found a high correlation of the composition of the sediments and cropland related to tillage operations that have a significant effect on soil erosion and runoff.

The biggest difference in HMC relates to the urban area. Among the point evaluated, all the high values are in urban areas, so sewage and solid waste decomposition at dumping ground may be responsible for these high values. Gujre et al., (2020) point out that solid waste management is one of the major problems, especially in developing countries, due to the lack of knowledge of all the necessities that involve complex solid waste management.

Observing the point L1 is possible to notice that the dumping ground is the main source of HM. Rao and Shantaram (1995) describe, “Wastes contained higher concentrations of heavy metals than are normally found in agricultural soils”. The authors found high values of extractable HMC on urban solid wastes evaluated in four different sample stations, the mean values (in ppm) are Fe (51.30); Mn (14.8); Zn (30.5); Cu (31.5); Pb (28.8); Ni (2.3); and Cr (0.62). Comparing with the present study, the close sample station to the dumping ground is L1 that presented lower values only for Cu (14.45) and Pb (15.32) and much higher values for Fe (174.95), Mn (174.95), Zn (50.40), Ni (13.52) and Cr (12.66).

Domestic untreated wastewater gets direct onto the river at several points along with the city as well as diffuse pollution once there is no sewage treatment in the city. Tran et al., (2019) studied an urban area in Singapore and point that the surface water quality is from diffuse sources of typical urban land use. Celis-Hernandez et al., (2020) pointed in their study that urban sewage is an anthropogenic source of Zn, Cu, and Pb.

The transportation of heavy metals seems to be ruled by runoff in diffuse pollution, as describe by Burant et al., (2018) as the authors relate urban runoff with the decrease in water quality on their study held on urban area Madison, in the USA. Urban wastewater can drive heavy metals to surface water and sediments,

Tonani (2008) evaluate the HMC in untreated and treated sewage and found higher values on the untreated samples, the maximum values found: Cu (0.822 mg L^{-1}); Cr (0.097 mg L^{-1}); Cd (0.0002 mg L^{-1}); Mn ($1,214 \text{ mg L}^{-1}$); Zn (0.420 mg L^{-1}); and Pb (0.254 mg L^{-1}). Drozdova et al., (2019) calculated an average of 135 liters of wastewater per person per day in their study in the Czech Republic, and they point that 60% of Cd, 35-21% of Zn, Cu, and As and less than 15% of Pb, Cr, Fe, Ni, and Mn are coming from domestic sewage.

Urban activities, in general, are responsible to add heavy metals in the soils, as described by Argyraki and Kelepertzis (2014) that studied the urban soils of Athens in Greece, evaluate only urban soils and they conclude geology influence the increase of some major elements (Ca, K, Al, Fe, Mn, Ni Cr, Co and As) due to the type of rocks. The other measured elements (Cu, Zn, Pb, Sn, and Sb) show higher values in the central area, a highly urbanized.

To determine the changes in the natural environment is possible to use the Index of Geoaccumulation to show depletion or increase of HMC. Table 4.2 presents the values calculated for I_{geo} .

Table 4.2: Geoaccumulation index (I_{geo}) of heavy metals in the urban area of the Balsas river basin.

I_{geo}	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
P1	Mean	4.78	-5.28	-4.69	-6.55	5.38	3.10	2.16	0.54
		± 0.27	± 0.09	± 0.46	± 0.27	± 0.16	± 0.06	± 0.04	± 0.07
	Range	4.48-	(-5.34)-	(-5.22)-	(-6.84)-	(-5.56)-	(-3.16)-	(-2.21)-	(-0.61)-
P2		4.99	(-5.18)	(-4.41)	(-6.32)	(-5.25)	(-3.04)	(-2.12)	(-0.47)
	Mean	4.98	-5.13	-4.75	-6.65	-5.76	-2.74	-1.66	-0.14
		± 0.32	± 0.23	± 0.24	± 0.35	± 0.73	± 0.30	± 0.26	± 0.31
	4.73-	(-5.37)-	(-4.97)-	(-7.04)-	(-6.57)-	(-3.04)-	(-1.87)-	(-0.47)-	
	5.34	(-4.92)	(-4.49)	(-6.35)	(-5.15)	2.44	(-1.37)	0.14	

P3	Mean	5.72	-3.92	-4.20	-4.72	-3.54	-2.30	-1.21	0.23
	Range	±0.20	±0.59	±0.42	±0.28	±0.51	±0.18	±0.23	±0.20
P4	Mean	7.32	-2.65	-1.49	-3.06	-0.57	-1.61	-0.95	0.59
	Range	±0.09	±0.12	±1.01	±0.12	±0.19	±0.05	±0.16	±0.07
P5	Mean	6.53	-2.91	-3.04	-3.55	-2.46	-2.36	-1.39	0.08
	Range	±0.26	±0.15	±0.16	±0.15	±0.54	±0.02	±0.05	±0.04
P6	Mean	6.97	-2.20	-2.23	-2.95	-2.07	-2.14	-1.28	0.18
	Range	±0.24	±0.15	±0.14	±0.16	±1.12	±0.06	±0.02	±0.06
P9	Mean	6.45	-2.59	-2.57	-3.30	-1.56	-2.36	-1.57	-0.06
	Range	±0.26	±0.13	±0.08	±0.13	±0.10	±0.06	±0.06	±0.05
L1	Mean	8.13	-2.01	-0.44	-2.47	0.13	-1.39	-0.82	0.30
	Range	±0.03	±0.04	±0.22	±0.08	±0.11	±0.16	±0.17	±0.31
L2	Mean	6.23	-2.14	-1.02	-1.65	12.54	-1.24	16.39	-2.99
	Range	±0.80	±0.78	±0.53	±0.65	±1.01	±0.83	±0.70	±0.57
		5.31-	(-2.93)-	(-1.64)-	(-3.67)-	(-2.78)-	(-3.25)-	(-2.00)-	(-0.88)-
		6.81	(-1.38)	(-0.67)	(-2.37)	(-0.87)	(-1.66)	(-0.61)	0.22

± Standard deviation

All the bolded values are the means classified as at least significant enrichment ($5 < EF < 20$).

The classification considers moderately to heavily contaminated when I_{geo} is over 2. The I_{geo} shows no contamination of Cr, Cu, and Fe as none of the values are higher than zero that means that there is a depletion of the substances in the evaluated samples. Uncontaminated to moderately contaminated for Mn at L1 and Zn at P3, P4, P5, P6, P9, and L1 ($0 < I_{geo} \leq 1$). Heavily contamination of Ni at P1 ($3 < I_{geo} \leq 4$).

Values of heavily to extremely contaminated ($4 < I_{geo} \leq 5$) with As and Ni at P1 and P2 and there is extremely contamination ($I_{geo} > 5$) of As at P3, P4, P5, P6, P9, L1, and L2, of Mn at L2 and Pb at L2. Better than the analytical concentration of metals, I_{geo} reveals changes in concentration that might be from anthropogenic activities or natural occurrence. Among the few works that showed metal in the soil of *Cerrado*, observed

light changes in concentration of metals, like Borges Junior et al., (2008), De Moraes et al., (2016), and Da Conceição et al., (2020), but none of them held in areas close to this study area.

Kayembe et al., (2018) study two rivers influenced by urban areas in Congo and reported high anthropogenic influence (sewage sources) on the sediment composition due to the high concentrations (mg.kg^{-1}) of Cr (58.6), Zn (1,117.9), and Pb (149.2). The present study shows lower values for Cr (12.66), Zn (50.40), and Pb (15.32) which refers to sample station L1, the highest values found.

A dumping ground in Assam, India were evaluated by Gujre et al., (2020), among 20 locations, total concentrations (mg kg^{-1}) of Cr varies from 470.9 to 1,019.2 the authors associate Cr to manual metal and glass segregation. Mn ranges from 361.0 to 874.5 and relates the higher values of the exchangeable fraction to agriculture source, mainly coming from chemical fertilizer. Zn total concentration varied from 190.3 to 744.1, bioavailable Zn accounts for 84.5% of the total, the authors report that several materials such as “cell batteries, paints, rubber, ceramics and old tires are the major contributor of Zn to the environment” the same type of materials found at the dumping ground of Balsas. The studies show that anthropogenic sources are printing changes on soil and sediment geochemistry, even with different geology and climate, the main point is the human activities.

4.3.2 Environmental risk assessment of the area

To understand the possible environmental risks the enrichment factor is usually applied (Da Silva, 2002; Aprile and Bouvy, 2008; Costa, 2013; Machado et al., 2017; Silva, 2019; Rios, 2018; Brito et al., 2020). According to Charzyński et al., (2017) the

main advantage of using the EF is the possibility of comparison with previous data, without distinguishing the source of metals, biological availability, or chemical activity, while for Gujre et al., (2020) EF can be an outstanding tool to understand the anthropogenic influence in soil changes along time. Table 4.3 present the EF values determined for the Balsas River.

Table 4.3: Enrichment Factor per point of the Balsas River.

Sample Station	EF							
	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	15.20	0.02	0.02	4.79	0.21	154.86	0.07	1053.31
	±0.58	±0.00	±0.00	±0.09	±0.00	±28.95	±0.01	±210.27
	13.88-17.03	0.02-0.02	0.01-0.03	4.42-5.42	0.18-0.23	140.59-181.53	0.06-0.08	948.13-1245.49
2	24.62	0.03	0.03	5.88	0.18	268.54	0.14	1860.77
	±11.88	±0.01	±0.01	±1.61	±0.04	±97.57	±0.06	±643.07
	12.48-36.23	0.02-0.04	0.02-0.05	4.67-7.70	0.13-0.21	168.89-363.89	0.08-0.19	1208.93-2494.71
3	3.14	0.00	0.01	1.91	0.52	15.44	0.01	82.09
	±0.29	±0.00	±0.01	±0.11	±0.03	±1.75	±0.00	±14.97
	2.82-3.38	0.00-0.00	0.00-0.02	1.84-2.03	0.49-0.54	13.68-17.18	0.00-0.01	68.64-98.22
4	8.79	0.02	0.01	4.77	0.21	80.24	0.04	538.46
	±4.53	±0.00	±0.00	±0.86	±0.04	±39.87	±0.02	±279.81
	5.44-13.95	0.01-0.02	0.01-0.01	3.97-5.68	0.18-0.25	56.58-126.27	0.03-0.07	375.89-861.55
5	7.55	0.02	0.01	5.97	0.17	40.93	0.02	253.78
	±1.43	±0.00	±0.00	±1.54	±0.06	±13.09	±0.01	±77.13
	5.28-8.12	0.01-0.02	0.01-0.01	3.63-6.71	0.15-0.28	24.51-49.96	0.01-0.02	154.12-305.15
6	9.38	0.02	0.02	7.62	0.21	37.85	0.02	217.89
	±8.75	±0.02	±0.01	±6.83	±0.15	±31.86	±0.01	±181.01
	3.06-19.37	0.01-0.04	0.01-0.03	2.72-15.42	0.06-0.37	15.03-74.25	0.01-0.03	86.07-424.27
9	3.44	0.01	0.01	3.20	0.31	18.18	0.01	102.94
	±0.62	±0.00	±0.00	±0.12	±0.01	±0.71	±0.00	±3.54
	2.73-3.89	0.01-0.01	0.01-0.01	3.10-3.34	0.30-0.32	17.63-18.98	0.01-0.01	100.62-107.01
L1	3.38	0.00	0.01	1.76	0.57	11.04	0.00	41.48
	±0.20	±0.00	±0.00	±0.03	±0.01	±0.91	±0.00	±7.90
	3.21-3.60	0.00-0.00	0.01-0.01	1.74-1.80	0.55-0.57	10.12-11.93	0.00-0.00	34.49-50.05
L2	3.13	0.01	0.02	4.33	0.24	19.87	0.01	101.02
	±0.46	±0.00	±0.01	±1.29	±0.06	±2.61	±0.00	±36.37
	2.71-3.61	0.01-0.02	0.02-0.03	3.39-5.80	0.17-0.29	18.35-22.88	0.01-0.01	63.63-136.27

± Standard deviation

In fact, EF is used to differentiate natural from anthropogenic sources of metals in soil and sediments (Tang et al., 2010; Tepanosyan et al., 2017; Ahamad et al., 2020; Gujre et al., 2020), some of them carried out in Brazil (Moraes, 2011; Costa, 2013; Machado, 2014).

This is the first time that heavy metal distribution in sediments of Balsas River is studied. Brito et al., (2020) examined sediments of the Uruicuí-Preto River Basin, which is the nearest study focusing on the distribution and toxicity of metals in sediments. There, the following values were found: Cr (1.21); Cu (2.68); Mn (3.05); Ni (1.93); Pb (2.38) and Zn (9.59) at their research was not analyzed As and Fe. In comparison to our results, their values are higher for Cr, Cu, Mn, and Pb, at the present study EF has higher values for Ni and Zn.

Ahamad et al., (2020) describes that EF values lower than 1.5 indicate crustal or natural origin, therefore Cr, Cu, Mn, and Pb found in this study can be attributed to natural origin. On the other hand, EF values higher than 1.5 are associated with anthropogenic sources, then As, Fe, Ni, and Zn show up as probably the interference of anthropogenic activities. Tang et al., (2010) studied an area with rapid agricultural development and extensive use of phosphate fertilizers, and the authors point out the fact that the crops absorb only 10-15% of the fertilizers applied, and so, around 90% is lost and by wash out to the water bodies through runoff.

Izquierdo et al., (2020) evaluate the EF of an urban area in the Atacama Desert in Chile and relate Al, As, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, and Pb as an anthropogenic source on most of their samples. Tepanosyan et al., (2017) relate the high values of Cu, Ni e Cr to the area where there were heavy industries in the past. The authors point out that “The EF and Pollution Index results highlight the need for human health risk assessment to delineate areas where observed concentrations of studied metals may have possibilities

do become a risk factor to human health”. Mata et al., (2020) studied an area in the Congo River and selected points in upstream and urbanized places, using EF the authors point out the rapid population growth and urbanization as the potential main source of contamination in the area.

When is not possible to calculate the human health risk factor the other way to determine the changes in the natural environment is through calculating the Ecological Risk Factor (Eri) and Potential of Ecological Risk Index (RI). And to understand which areas are the big players in adding heavy metals to the sediments, the PLI index was calculated. Eri, Ri, and PLI are presented in Table 4.4.

Table 4.4: Eri, RI, and PLI for the Balsas River.

Sample Station	RI	Eri							PLI	
		As	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn		
Upstream	P1	460.51	456.49	0.08	0.32	0.04	0.88	1.68	1.03	Mean: 4.5
	P2	516.77	480.94	0.09	0.28	0.03	1.14	2.39	1.38	±3.0
	P3	2482.21	797.25	0.21	0.42	0.13	1.53	3.26	1.77	Range: 2.6-14.4
Urban	P4	846.01	2401.04	0.48	3.18	1.02	2.46	3.89	2.26	Mean: 16.9
	P5	1478.76	1429.77	0.41	0.92	0.31	1.47	2.89	1.60	± 7.9
	P6	1956.75	1899.98	0.66	1.62	0.43	1.70	3.10	1.71	Range: 6.2-28.1
Dumping ground	P9	1337.29	1288.20	0.51	1.26	0.51	1.46	2.54	1.44	Mean: 25.1
	L1	4281.96	4191.77	0.74	5.34	1.61	2.83	4.17	1.83	±10.7
	L2	1346.20	1285.13	0.73	3.99	0.57	1.69	3.42	1.44	Range: 10.5-39.5

± Standard deviation

In Table 4.4 is possible to notice an interesting pattern, higher values refer to the points representing the urban area and dumping ground. As shows Eri high values for all samples, the same happened to Ahamad et al., (2020) and that is due to the high toxicity of As (Hakanson, 1980).

The lower value for RI is at P1, the most upstream point from the city and the highest value is at L1 with is the closest point to the dumping ground. L1 has also higher

Eri values to almost all metals, except Zn which is higher at P4, a place known to be close to a raw sewage discharge point. Comparing with Brito et al., (2020) results only Cr (4.13), Cu (50.34) and Pb (20.19) have higher values than the present study all the other elements have smaller values Mn (7.63), Ni (18.00), and Zn (15.45). As was not part of the evaluation carried by Brito et al., (2020).

Izquierdo et al., (2020) evaluate RI and Eri on their study and found low Ecological Risk of Pb, As, Ni, Cu and Cd and high ecological risk for Hg even that they evaluate an urban area, probable desert climate, and low runoff and consequent low transportation of the trace metals.

First were calculated the PLI of each point and then they compose the PLI per zone, according to the influence areas determined during the mapping the PLI results are shown in Table 4. All PLI values calculated have some level of contamination. Comparing the results, the Urban area shows the PLI index was 3.7 times greater than the Upstream area. The difference is even higher when comparing the results of the Dumping ground the PLI is 5.5 times higher than the Urban area.

The sample collection sites have different characteristics according to their occupation; therefore as it is already expected the PLI values vary according to this activity in the surrounding area. The PLI arranged in decreasing order: PLI Dumping ground > PLI Urban > PLI Upstream. It is clear that there is interference in the geochemistry composition of sediments, caused by land occupation, mostly by the discharge of untreated sewage and the decomposition of urban waste. Even domestic sewage contains metals in different concentrations.

Huang et al., (2015) highlights the presence of Barium (Ba), Copper (Cu), lead (Pb), Chrome (Cr), and Zinc (Zn) in high concentrations can be potentially toxic for microorganisms and humans. Borah et al., (2020) point the damages of heavy metals

leaching in the soil, such as alterations on soil and surface and underground water qualities, biomagnification, groundwater contamination, and irreversible damages on soil biota. Recently, Liu et al. (2020) evaluate the interaction of two different artificial sweeteners and its interaction with heavy metals in lake sediments and the authors found that the enhancement of release rates of Cd, Cu, and Pb increased up to 46.7%, 86% and 79.9%, respectively. That shows that even heavy metals are well studied and described in the literature, is important to know its concentrations on water bodies especially due to the possible interactions with the emerging contaminants.

4.3.3 Statistical evaluation

According to Pearson's Correlation matrix, among the heavy metal of the Balsas River sediments, the results show significance: between TOC and As ($r = 0.59$), Cr ($r = 0.83$), Cu ($r = 0.56$), Fe ($r = 0.83$), Mn ($r = 0.75$); and between As and Cr ($r = 0.74$), Cu ($r = 0.75$), Fe ($r = 0.77$) and Mn ($r = 0.79$); between Cu and Fe ($r = 0.8$) and Mn ($r = 0.83$). Fe and Mn ($r = 0.92$), those are all interrelated.

Another group of elements formed by the significant correlation between and Pb ($r = 0.97$) Ni and Zn ($r = 0.97$) and Pb and Zn ($r = 0.97$). Silva (2019) found a high correlation between Fe and other metals, on this study Fe shows a high correlation to As, Cr, Cu, Mn, and TOC and a low correlation to the metals that got grouped separated (Ni, Pb, and Zn).

The PCA is an useful tool to understand the similarity of the sample stations among the HMC, the PCA bi-plot explains 89.23 % of the data variation (Figure 4.2).

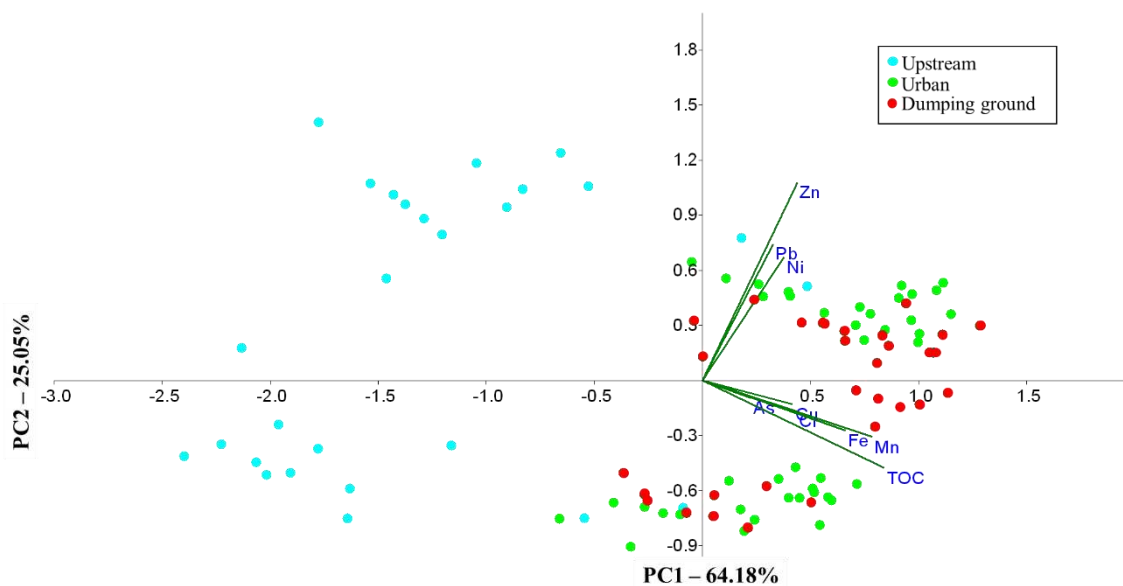


Figure 4.2: Principal Component Analysis

PC1 accounted for 64.18% of the total variance and present a high correlation between Cu, Mn, K, while PC2 accounted for another 25.05% and varies with a high correlation between Cr, Fe and P. Observing the PCA are possible to see that sample stations join two main groups, one in the left side forms the first group and it represents the samples points from Upstream Area.

The second group is closest to the vertical axis to the right side of the PCA forms the second group. The same tendency shows up in the Cluster Analysis that divided the areas into two big groups. The cluster constructed with the mean values of top, middle a base of the cores shows the correlation between the different points.

The Cluster Analysis divided the sample stations into two different clusters (Figure 4.3). Cluster I contained P4, P5, P6, P9, L1, and L2 and those are samples stations representing the Urban and Dumping area with the higher concentration values to all heavy metals. Cluster II contained P1, P2, and P3, the samples from the upstream area with the lowest values for most heavy metals analyzed.

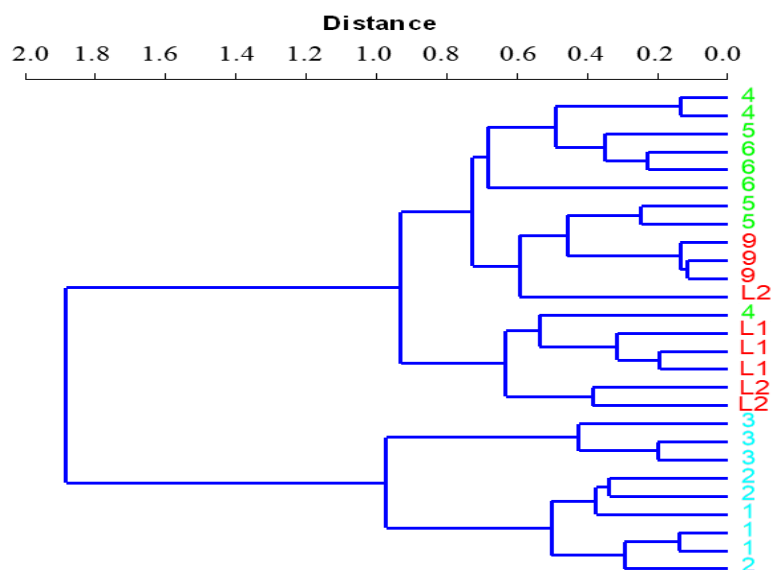


Figure 4.3: Cluster Analysis with Euclidean distance

Cluster analyses point out the same grouping formed at PCA, which confirms the correlation and similarity of sample stations, splitting areas affected by the agriculture or urban impacts.

4.4 Conclusion

The purpose of the present study was to assess the influence of human activities on sediments heavy metals concentrations in the urban area of Balsas River, using some environmental indexes. However, only heavy metal concentration does not give the perspective of the severity of the problem but its evaluation through the indexes provides a better understanding of the surrounding environment.

The results of this research show that the Balsas River is an impacted area, especially in the urban area. Based on the results of I_{geo} , EF, RI, Eri, and PLI is possible to understand which anthropogenic activity is the one that most changes the geochemical characteristics of the sediments. I_{geo} point increase of As, Ni, Mn, Pb, and Zn, on the other hand, EF shows the crustal or natural origin of Cr, Cu, Mn, and Pb and indicate

anthropogenic sources of As, Fe, Ni, and Zn. RI points L1 with the highest value, and that is the closest point to the dumping ground probably due to the leaching of heavy metals from the decomposition of the urban waste.

The Potential Ecological Risk Factor shows the highest value at Sample Station L1 to all heavy metals except Zn, which is higher at P4 a known place of untreated sewage discharge. Through the PLI per zone results, the influence of urban areas is clear as the higher values are from the urban area and dumping ground. The values increase according to the river direction flow, classifying PLI zone values from lower to higher: Upstream>Urban>Dumping ground.

The study shows a consistent reference and demonstrates the necessity of further studies and the proposition of remediation strategies as well as some changes in the way that the urban infrastructure is managed in this important and growing up city of this new agriculture frontier of MATOPIBA region.

Acknowledgments

APMSV thanks the Geology Graduation Program of the Federal University of Paraná for the opportunity to develop this research. The Federal University of Maranhão for the laboratories and general assistance. Daniel Paredes, Fabiana Gavelaki, and Luciane Prado for your support in carrying out the laboratory analysis.

SF thanks CNPq for supporting the project (Process n. 306930/2018-8).

Founding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Appendix A. - Supplementary data to this article presented in Appendix A.

References

- Agência Estadual de Meio Ambiente–CPRH. 2014. Instrução Normativa N° 007/2014: Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. *Diário Oficial do Estado de Pernambuco*.
- Ahamad, M. I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M. S., Sajid, M., ... & Khan, A. J. 2020. Contamination Level, Ecological Risk, and Source Identification of Heavy Metals in the Hyporheic Zone of the Weihe River, China. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 1070.
- Alloway, B. J. 2008. Zinc in soils and crop nutrition. Published by IZA and IFA. *Brussels, Belgium and Paris, France*, 139.
- Aprile, F. M., & Bouvy, M. 2008. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin, Northeastern Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 12(1), 1-8.
- Argyaki, A., & Kelepertzis, E. 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment*, 482, 366-377.
- Bandeira, I. C. N. O. 2013. Geodiversidade do estado do Maranhão. Available in <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/14761>> Access in June 9.
- Borah, P., Gujre, N., Rene, E. R., Rangan, L., Paul, R. K., Karak, T., & Mitra, S. 2020. Assessment of mobility and environmental risks associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site. *Chemosphere*, 126852.
- Borges Júnior, M., Mello, J. W. V. D., Schaefer, C. E. G., Dussin, T. M., & Abrahão, W. A. P. 2008. Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante-MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32(SPE), 2883-2893.
- Borghi, E., Bortolon, L., Avanzi, J. C., Bortolon, E. S. O., Ummus, M. E., Gontijo Neto, M. M., & da Costa, R. V. 2014. Desafios das novas fronteiras agrícolas de produção de milho e sorgo no Brasil: desafios da região do MATOPIBA. *Embrapa Pesca e Aquicultura-Capítulo em livro científico (ALICE)*.
- BRASIL. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de Junho De 2006 (Alterada pela IN SDA no 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016). Estabelece acerca dos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Brasília –MAPA.
- Bressan, S. B., Nóbrega, J. C., Nóbrega, R. S., Barbosa, R. S., & Sousa, L. B. 2013. Plantas de cobertura e qualidade química de Latossolo Amarelo sob plantio direto no

cerrado maranhense. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17(4), 371-378.

Brito, A. C. C., Boechat, C. L., de Sena, A. F. S., Duarte, L. D. S. L., do Nascimento, C. W. A., da Silva, Y. J. A. B., ... & Saraiva, P. C. 2020. Assessing the Distribution and Concentration of Heavy Metals in Soils of an Agricultural Frontier in the Brazilian Cerrado. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(8), 1-15.

Brumsack, H. J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78(3), 851-882.

Burant, A., Selbig, W., Furlong, E. T., & Higgins, C. P. 2018. Trace organic contaminants in urban runoff: Associations with urban land-use. *Environmental pollution*, 242, 2068-2077.

Celis-Hernandez, O., Giron-Garcia, M. P., Ontiveros-Cuadras, J. F., Canales-Delgadillo, J. C., Pérez-Ceballos, R. Y., Ward, R. D., ... & Merino-Ibarra, M. 2020. Environmental risk of trace elements in mangrove ecosystems: An assessment of natural vs oil and urban inputs. *Science of The Total Environment*, 730, 138643.

Charzyński, P., Plak, A., & Hanaka, A. 2017. Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4801-4811.

Correia Filho, F. L., Gomes, É. R., Nunes, O. O., & Lopes Filho, J. B. 2011. *Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de São Raimundo das Mangabeiras*. CPRM.

Costa, T. G. A., Iwata, B. D. F., Coelho, J. V., Rocha, I. L., Santos, J. G. P. D., Leopoldo, N. C. M., ... & Clementino, G. E. D. S. 2018. Atributos de qualidade do solo sob fitofisionomias de cerrado sensu stricto e cerradão no Parque Nacional das Nascentes do Rio Parnaíba. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, 5(10), 625-642.

Costa, W. D. 2013. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. *Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco*.

da Conceição, F. T., Fernandes, A. M., Hissler, C., Lupinacci, C. M., Menegário, A. A., & Moruzzi, R. B. 2020. Multi-tracer analysis to estimate the historical evolution of pollution in riverbed sediment of subtropical watershed, the lower course of the Piracicaba River, São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, 743, 140730.

da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., & Masini, J. C. 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*, 17(2), 105-116.

de Almeida, B. G., Donagemma, G. K., Ruiz, H. A., Braidá, J. A., Viana, J. H. M., Reichert, J. M. M., ... & Passos, R. R. 2012. Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil. *Embrapa Solos-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*.

- de Miranda, E. E., Magalhães, L. A., & de Carvalho, C. A. 2014. Proposta de Delimitação Territorial do MATOPIBA. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.
- de Moraes, P. P. F., Horn, A. H., Bilal, E., & Iatan, E. L. 2016. Heavy metals in Vereda's soil of the Formoso river basin, Buritizeiro, Minas Gerais, Brazil. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 89(1-2), 79-84.
- Drozdova, J., Raclavska, H., Raclavsky, K., & Skrobankova, H. 2019. Heavy metals in domestic wastewater with respect to urban population in Ostrava, Czech Republic. *Water and Environment Journal*, 33(1), 77-85.
- Fang, X., Peng, B., Wang, X., Song, Z., Zhou, D., Wang, Q., ... & Tan, C. 2019. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. *Science of The Total Environment*, 689, 557-570.
- Galoski, C. E., Martínez, A. E. J., Schultz, G. B., dos Santos, I., & Froehner, S. 2019. Use of n-alkanes to trace erosion and main sources of sediments in a watershed in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, 682, 447-456.
- Guilherme, L. R. G., Marchi, G., Gonçalves, V. C., Pinho, P. D., Pierangeli, M. A. P., & Rein, T. A. 2007. *Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação*. ANDA.
- Gujre, N., Mitra, S., Soni, A., Agnihotri, R., Rangan, L., Rene, E. R., & Sharma, M. P. 2020. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. *Chemosphere*, 262, 128013.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.
- Hammer, O. 2001. Reference Manual PAST (Paleontological Statistics) version 2.17 c. *Universitas of Oslo. Oslo*.
- Huang, Y., Li, Y., Yang, J., Xu, M., Sun, B., Gao, F., & Wang, N. 2015. Harmful chemicals in soil and risk assessment of an abandoned open dumpsite in Eastern China. *Journal of Chemistry*, 2015.
- IAEA. 2003. Collection and Preparation of Bottom Sediment Samples for Analysis of Radionuclides and Trace Elements.
- IBGE. Cidades. 2018. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; 2014. *Balsas*. Available in: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ma/balsas/panorama> >. Access in March 5.
- Izquierdo, T., Bonnail, E., Abad, M., Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Marques, R., ... & Ruiz, F. 2020. Pollution and potential risk assessment of flood sediments in the urban area of the mining Copiapó basin (Atacama Desert). *Journal of South American Earth Sciences*, 103, 102714.

- Kayembe, J. M., Sivalingam, P., Salgado, C. D., Maliani, J., Ngelinkoto, P., Otamonga, J. P., ... & Poté, J. 2018. Assessment of water quality and time accumulation of heavy metals in the sediments of tropical urban rivers: Case of Bumbu River and Kokolo Canal, Kinshasa City, Democratic Republic of the Congo. *Journal of African Earth Sciences*, 147, 536-543.
- Li, Z., Xu, X., Zhang, Y., & Wang, K. 2020. Fingerprinting sediment sources in a typical karst catchment of southwest China. *International Soil and Water Conservation Research*, 8(3), 277-285.
- Lima, M. A. E., & Leite, F. J. 1978. Estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba. *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais: Superintendência Regional de Recife*, 2, 50-115.
- Liu, Y., Hu, H., Wang, Y., Wang, L., & Feng, Y. 2020. Effects of heavy metals released from sediment accelerated by artificial sweeteners and humic acid on a green algae *Scenedesmus obliquus*. *Science of The Total Environment*, 138960.
- Loska, K., Wiechula, D., Barska, B., Cebula, E., & Chojnecka, A. 2003. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(2), 187-192.
- Macedo Neto, D., Froehner, S., & Sanes, J. 2017. Spatial variation of metals and phosphorus in sediments of a river influenced by urbanization. *RBRH*, 22.
- Machado, K. S., Al Ferreira, P. A., Rizzi, J., Figueira, R., & Froehner, S. 2017. Spatial and temporal variation of heavy metals contamination in recent sediments from Barigui river basin, South Brazil. *Environment Pollution and Climate Change*, 108(1).
- Magalhães, L. A., & de MIRANDA, E. E. 2014. MATOPIBA: Quadro Natural. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.
- Mata, H. K., Al Salah, D. M. M., Ngweme, G. N., Konde, J. N., Mulaji, C. K., Kiyombo, G. M., & Poté, J. W. 2020. Toxic metal concentration and ecotoxicity test of sediments from dense populated areas of Congo River, Kinshasa, Democratic Republic of the Congo. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 83-90.
- Mendes, A. M. S., Duda, G. P., Nascimento, C. W. A. D., & Silva, M. O. 2006. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agricola*, 63(4), 328-332.
- Moraes, G. M. D. 2011. *Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê: Fatores de enriquecimento e Classes de poluição* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Mortatti, J., Hissler, C., & Probst, J. L. 2010. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do Rio Tietê. *Geologia USP. Série Científica*, 10(2), 3-11.
- Moura, A. B. 2018. Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de metais pesados para os principais tipos de solos de Alagoas. (Doctoral thesis, Universidade Federal de Alagoas).

- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Nacke, H., Gonçalves, A. C., Schwantes, D., Nava, I. A., Strey, L., & Coelho, G. F. 2013. Availability of heavy metals (Cd, Pb, and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64(4), 537-544.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the total environment*, 311(1-3), 205-219.
- Owens, P. N., Blake, W. H., Gaspar, L., Gateuille, D., Koiter, A. J., Lobb, D. A., ... & Woodward, J. C. 2016. Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. *Earth-Science Reviews*, 162, 1-23.
- Pompêo, M., Padial, P. R., Mariani, C. F., Cardoso-Silva, S., Moschini-Carlos, V., Da Silva, D. C. V. R., ... & Brandimarte, A. L. 2013. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?. *Geochimica Brasiliensis*, 27(2), 104-119.
- Rao, K. J., & Shantaram, M. V. 1995. Concentrations and relative availabilities of heavy metals in urban solid wastes of Hyderabad, India. *Bioresource technology*, 53(1), 53-55.
- Ratter, J. A., Ribeiro, J. F., & Bridgewater, S. 1997. The Brazilian cerrado vegetation and threats to its biodiversity. *Annals of botany*, 80(3), 223-230.
- Reimann, C., & de Caritat, P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), 91-107.
- Rios, J. H. L. 2018. Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos do semiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas. (Master dissertation, Universidade Federal do Ceará).
- Ruman, M., Olkowska, E., Koziół, K., Absalon, D., Matysik, M., & Polkowska, Ż. 2014. Reducing Monitoring Costs in Industrially Contaminated Rivers: Cluster and Regression Analysis Approach. *Journal of environmental quality*, 43(2), 753-762.
- Salminen, R. 2018. Field methods in regional geochemical surveys. In *Environmental Geochemistry* (pp. 1-12). Elsevier.
- Santos, M. V. S. 2015. Metais pesados em sedimentos superficiais e material particulado em suspensão na Bacia Superior do Rio Itapicuru-Mirim, Jacobina, Bahia, Brasil. (Master dissertation, Universidade Estadual de Feira de Santana).
- Schmitz, M. 2018. Análise de metais biodisponíveis em sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Tega-RS. (Master dissertation, Universidade de Caxias do Sul).

- Silva, A. S. D. 2019. Avaliação e distribuição de metais traço em sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do Rio Japarutuba/SE. (Master dissertation, Universidade Federal de Sergipe).
- Spera, S. T., Reatto, A., Martins, E. D. S., Correia, J. R., & Cunha, T. J. F. 1999. Solos areno-quartzosos no cerrado: características, problemas e limitacoes ao uso. *Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)*.
- Tang, W., Shan, B., Zhang, H., & Mao, Z. 2010. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 945-951.
- Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Maghakyan, N., & Saghatelyan, A. 2017. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. *Chemosphere*, 184, 1230-1240.
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33(1), 566-575.
- Tonani, K. A. D. A. 2008. *Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto-SP* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Tran, N. H., Reinhard, M., Khan, E., Chen, H., Nguyen, V. T., Li, Y., ... & Gin, K. Y. H. 2019. Emerging contaminants in wastewater, stormwater runoff, and surface water: Application as chemical markers for diffuse sources. *Science of The Total Environment*, 676, 252-267.
- US Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. Soil screening guidance: Technical background document, EPA/540/R-95/128.
- Vieira, C. E. D., Costa, P. G., Caldas, S. S., Tesser, M. E., Risso, W. E., Escarrone, A. L. V., ... & dos Reis Martinez, C. B. 2019. An integrated approach in subtropical agroecosystems: Active biomonitoring, environmental contaminants, bioaccumulation, and multiple biomarkers in fish. *Science of the Total Environment*, 666, 508-524.

Appendix A. Supplementary data



Figure S. 1: A- core collection at P3; B – cores P1, P2 and P3 after axial opening.

Table S 1: Sample stations, descriptions, and coordinates.

Sample station no.	Sample Station description	Cores length	Coordinates DD
P1	Upstream from urban areas	43; 47; 52 cm;	7° 36' 9.934" S 46 ° 4' 6.003" W
P2	Upstream from urban areas	50; 53; 50 cm;	7° 35' 38.382" S 46 ° 3' 40.822" W
P3	Upstream from urban areas, rural area	50; 50; 44 cm;	7° 34' 18.565" S 46 ° 2' 0.124" W
P4	Urban area	35; 45; 43 cm;	7° 32' 18.544" S 46 ° 2' 21.398" W
P5	Urban area	40; 46; 46 cm;	7° 31' 57.199" S 46 ° 1' 50.649" W
P6	Urban area	45; 46; 47 cm;	7° 31' 42.710" S 46 ° 1' 40.745" W
P9	Urban area, downstream from Dumping Ground	50; 49; 50 cm;	7° 31' 26.803" S 46 ° 1' 16.279" W
L1	Urban area, lagoon close to the Dumping Ground	42; 38; 36 cm;	7° 32' 25.440" S 46 ° 1' 38.860" W
L2	Urban area, downstream from Dumping Ground	42; 49; 47 cm;	7° 31' 58.180" S 46 ° 1' 50.270" W

Table S 2: Pearson correlation matrix among heavy metals in the Balsas river sediments.

	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	TOC
As									
Cr	0.74								
Cu	0.75	0.80							
Fe	0.77	0.97	0.80						
Mn	0.79	0.88	0.83	0.92					
Ni	0.38	0.44	0.42	0.44	0.45				
Pb	0.25	0.36	0.32	0.34	0.33	0.97			
Zn	0.22	0.31	0.27	0.30	0.30	0.97	0.97		
TOC	0.59	0.83	0.56	0.83	0.75	0.34	0.25	0.24	0

**CAPÍTULO 5 – THE INFLUENCE OF LAND USE ON
GEOCHEMICAL COMPOSITION OF SEDIMENTS: BALSAS
RIVER BASIN MULTI-TEMPORAL ANALYSIS**

**A INFLUÊNCIA DO USO DO SOLO NA COMPOSIÇÃO
GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO: ANÁLISE MULTITEMPORAL
DA BACIA DO RIO DAS BALSAS**

Este artigo segue as normas de publicação das revistas científicas Elsevier.

The influence of land occupation on geochemical composition in sediments: Balsas River Basin multi-temporal analysis.

Ana Paula de Melo e Silva Vaz¹, Rubens Figueira², Sandro José Froehner³

¹Department of Environmental Engineering, Federal University of Maranhão, Campus Balsas-MA.

²Oceanographic Institute, University of São Paulo, Oceanographic Square, São Paulo-SP.

³ Department of Environmental Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba-PR.
Corresponding author: ana.vaz@ufma.br

Abstract: Inputs of heavy metals in river sediments can have natural or anthropic sources, but the anthropogenic sources are the type of source that can concentrate the elements in toxic levels, especially because some heavy metals are not common on high levels in nature. Studying the history printed on sediments can point out events that occurred in the area for that is necessary to date the material and choose elements or compounds that will help to describe such events. The Balsas River in the south of Maranhão is influenced by the agricultural and urban areas. Located in the Cerrado biome, is a place of scarce studies. Therefore, this study aims to correlate land uses and the changes in heavy metals concentration by the use of five sediment cores collected in the Balsas River, close to the urban area. To do so, the data with land use from 1985 to 2018 from the Mapbiomas database were used to describe the changes in soil use, and the heavy metal content of the sediments was measured. With that was possible to describe one of the most important rice crop breaks that happened at the end of the 1980s and correlates on type soil and when the land-use influenced heavy metal content through the concentrations changes over the years.

Keywords: Heavy metals. Multi-temporal analysis. Land-use. Geochemical analysis.

5.1 Introduction

Several human activities can print changes in water, air, and soil materials. Since the industrial revolution, humanity has discovered and started using several different elements, substances, and composts in their economic activities. Bai et al. (2010) showed the importance of knowing the heavy metal content in soils due the influence on food production and human health.

According the hypothesis proposed by Steffen et al. (2015) the Earth has limits of natural resources. The hypothesis establishes nine important parameters to assess how human activities interfere on Earth system. The authors indicate that is necessary to understand the biogeochemical cycle of nitrogen and phosphorus, the land-use changes, the use of water resources and the use of new chemical substances that can have pollution potentials. Especially because this process can influence directly sediment geochemical.

Agriculture is the oldest human activities, but with modernization and introduction of machines to prepare the soil, managing and harvesting took to a different level the soil-use relation. Nicholson et al. (2006) examined the presence of metals in arable soils in England and Gales and concluded that the sources of heavy metals come from several different sources and described the major input of Hg, Ni, and Pb are atmospheric inputs, with 85%, 60%, and 77%, respectively. In contrast, urban areas are suitable to interference of sewage (treated and untreated), as well as dumping of domestic solid wastes.

According to the literature (Stankovic et al., 2014) the sources of metals on environment can be associated to several sources, mostly from anthropic sources. In addition, the most common metals as pollutants are As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn. Even the toxicity of metals is depended of oxidation number, some concerns can be

highlighted such as bioaccumulation, the problem can be worst when organometals are formed on environment. The expansion of urban areas, new settlements alter dramatically the water bodies quality as well the concentration on soil and sediments (Tang et al., 2005).

In Brazil, the most important economic activity is agriculture, thus, in order to rise the production, there is an expansion of arable areas, aligned to other practices like intensive use of chemicals and fertilizers. Such areas are known as agriculture frontiers. One typical area used for agriculture and production of cereals is Balsas river basin, located in the Southern of Maranhão and is one of the new agricultural frontiers in Brazil, there agriculture has a huge importance on impact on the regional economy. Perreira et al. (2018) described the importance of agriculture in that region. According to them, between 2000 and 2013, the agribusiness rise 365 %, which production of soya bean in 2014 reached 8.6 million of tons. As consequence of the economic development, a rapid population growth was observed. In 1991, the population of Balsas computed 43,865 inhabitants, whereas in 2010, the population was more than the double. According to official government data (IBGE, 2018), 87% of the population lives in the urban area nowadays, and only 18% have adequate sewage treatment, without a landfill with appropriate manager of solid wastes.

To better understand the impact of agriculture expansion, mostly monoculture, and soil use and land occupation on water quality, it was examined the presence and distribution of heavy metals in sediments of Balsas River. This study aimed to correlate the soil use and the heavy metal distribution by using the multi-temporal land cover data, and dating the sediments, to establish the correlation. Five core samples were, strategically selected, in the urban area of Balsas River to determine the concentrations of Arsenic (As), Chrome (Cr), Copper (Cu), Iron (Fe), Manganese (Mn), Nickel (Ni),

Lead (Pb), and Zinc (Zn). The temporal distribution was achieved dating the core using ^{210}Pb as described in Vaz et al. (2020 in press b). The period examined covered the land use from 1985 to 2018 based on Landsat and Google Earth Engine, downloaded from Mapbiomas platform, all the information was analyzed by Correlation PCA to identify dynamic of the region.

5.2 Material and Methods

5.2.1 Study area

The city of Balsas is located in Southern of Maranhão State and is considered the capital of the new agricultural frontier named as MATOPIBA, which is a continues zone on the states of Maranhão, Tocantins, Piauí, and Bahia. Samples were collected in the urban extension of the Balsas River as shown in Figure 5.1.

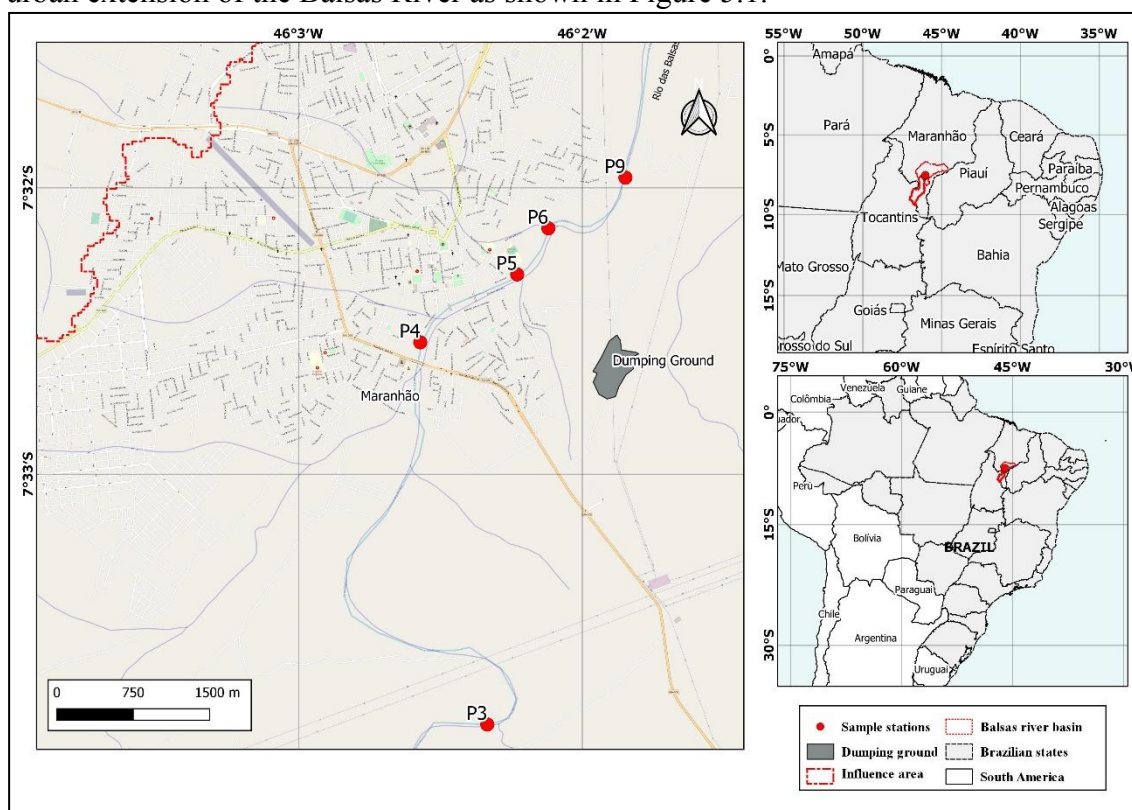


Figure 5.1: Study area and sample location.

The Balsas River Basin covers 25,481.42 km² (Vaz et al., 2020, in press a) and the influence area is 9,059 km². The inhabitants in the basin is approximately 178,000, which 77% lives in urban area. Balsas city is part of the *Cerrado*, a type of savanna that covers 22% of Brazil, being the second largest biome in Brazil (IBGE, 2018).

The *Cerrado* vegetation is characterized from grasslands to dense forests where trees can reach 30 meters high. In contrast, the soil is naturally poor in nutrients and organic matter, but presents a good drainage capacity and that responds well to fertilization, such characteristics arouse the interest in use that area as new agriculture frontier and the low prices of the land (Brickel e Dros, 2003). Low prices of land contribute a lot for establishing business in that area.

Mataveli et al., (2017) describe the *Cerrado* as the biome most adapted to forest fires, as some endemic species, soil nutrients recycling depends on fire natural fires to exist, forest fires in *Cerrado* are more intense in the dry season, between July and December. In Maranhão state, 72% of heat spots were on natural areas, 16% on pasture, 8% in areas classified as other uses, and 4% on agriculture areas and that major burned areas are located in the central and southeast portion of the state, as shown Figure 5.2.

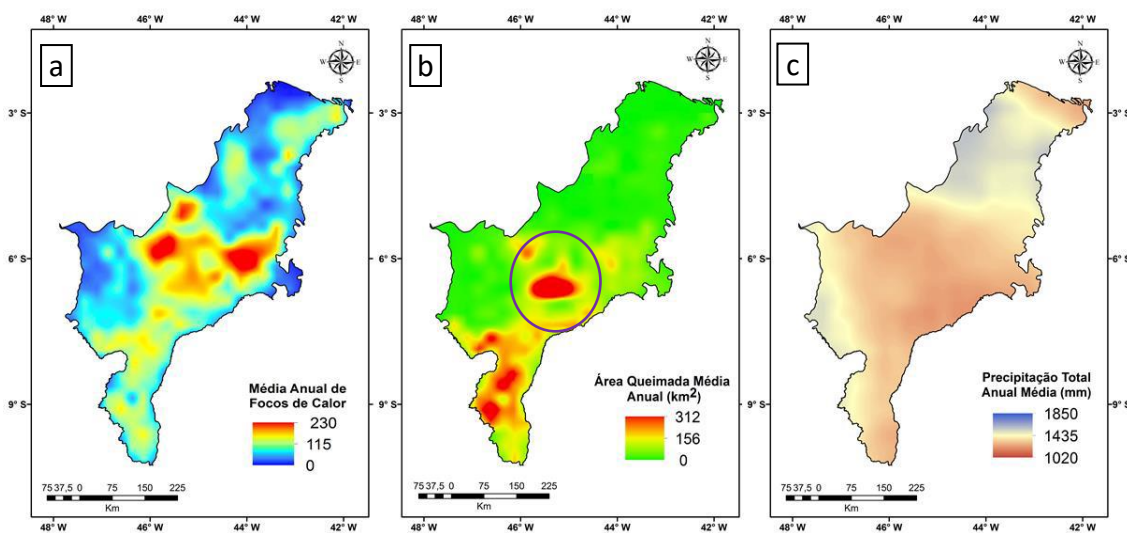


Figure 5.2: (a) Mean annual heat spots. (b) Annual burned area mean. (c) Annual precipitation mean. Font: Mataveli et al., (2017).

In Figure 5.2 is possible to notice that the areas that have major heating and burned areas, the major affected areas are mostly located in the area of Balsas, especially what is shown in Figure 5.2b (purple circle), the central round area corresponds to the urban area of the city.

The authors studied the forest fires in Maranhão state from 2002 to 2015 and indicate the inverse relation of precipitation and forest fires, where the months with a higher number of heat spots happen when precipitation is at its lowest levels, around 3.4 mm in May-July.

5.2.2 Core samples collection and preparation

To proceed the core collection PVC pipes ($\text{Ø}50$ mm) approximately 50 cm long were use in the river sediment bed. As the river is a very rocky bed there were few places with sediments deep enough to collect these long samples. At each sampling station three cores were collected. After the collection, the cores were refrigerated and then frozen until opening for slicing. at 2 cm intervals, as described in IAEA (2003). Figure 5.3 represents the sample preparation for collect at the sample station P3.



Figure 5.3: Core collection at sample station P3.

5.2.3 ^{210}Pb Dating

The radiometric technique involving unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs , based on the half-life of 22.2 years of ^{210}Pb , and it is used to obtain an age model of the sediment cores. Figueira (2000) describes the method used, that consists of detector calibration, background radiation detection, efficiency assessment, and sample counting for 50,000 s. The age determination of the sediment deposition were performed using the CRS (Constant Rate of Supply) model of Appleby and Oldfield (1978), which considers that unsupported ^{210}Pb is supplied to the sediment at a constant rate through time.

The results of ^{210}Pb modeling are compared to the ^{137}Cs historical peak of the past nuclear fallout maximum of 1963. According to Gale (2009), the technique is suitable for recent material (~100 years) and associate to events that altered the environment. “Any understanding of the changes that we face in the future is thus critically dependent on our capacity to reconstruct the environmental changes of the past” (Gale, 2009).

5.2.4 Heavy metal concentrations

To obtain the concentration of heavy metal in the core samples, the material was previously dried and sieved (< 63 μm) for further analysis according the methods of USEPA 3050-B (USEPA, 1996) and the method proposed by Schmitz (2018) with minimum adaptation in the digestion step. First, samples were treated with HNO_3 (1:1) and HCl (37.5%) in order to extract the metals. Then, the metals were examined by ICP-OES Varian 720-ES.

5.2.5 Mapbiomas database

In order to understand the influence of land use and occupation on the geochemical characteristics of the sediments, the data available on the Mapbiomas platform (<https://mapbiomas.org/>) were used. The Mapbiomas (2020) land-use database are obtained by Landsat images with a resolution of 30 meters for the formation of collections that have the classification of land use and occupation for several years, from 1985 to 2019. i. e. Collection 4.1 has data of land use and occupation between the years 1985 and 2018, and the 5.1 collection comprehend the period between 1985 to 2019 years.

The image classification is performed through the Google Earth Engine platform and the processing for classification is carried out per pixel. Based on the content of the pixels, metrics are extracted which contain information about the behavior of each pixel. As input data, data from the previous collection, reference maps of native vegetation and Landsat images are used, which are combined and result in unchanged areas in the last 34 years (in the case of Collection 5) and the distribution classes by area, the latter results still results in a distribution pattern. Then, variables and labels are extracted for training the samples.

The present study has used the shapefiles containing the data of the years 1985-2018 from de Collection 5 of Mapbiomas, the limitation of the analysis to the year 2018 related to the sample collection period that occurred in July of 2018.

5.2.6 Statistical analysis – PCA – Principal Component Analysis

Large datasets are a challenge for interpreting; however are becoming much more common in environmental sciences. As describe by Jolliffe and Cadima (2016) the Principal Component Analysis is a technique that reduces the dimension of these datasets at the same time that increases interpretability with minimum information loss by the use of maximum variance to uncorrelated variables.

According to Yi et al. (2016), the PCA is able to reduce some of the effects of outliers, transforming high-dimensional data into low-dimensional linear subspace. Lever et al. (2017) say that PCA “simplifies the complexity in high-dimension data while retaining trends and patterns” as the plot of PCA can show potential clusters. The authors point to the importance of standardizing variables in different scales to maintain the unit variance.

As the data used in the present study represent different scales and have very high and very low values at the same time, all the values were normalized by $\text{Log}(x+1)$. The PCA was performed with the computer-based program PAST version 2.17c (Hammer, 2001).

5.3 Results and Discussion

To understand the sedimentation rate, and therefore to to know how many years the core represents, the cores P3 and P4 were dated by ^{210}Pb . The results showed that cores have a sedimentation rate quite similar, 0.49 and 0.47 cm/year, respectively. For

example, for core P3, 34 cm depth correspond to the year 1948, whereas the same depth correspond to 1946 for the core P4 Figure 5.4 shows the results of ^{210}Pb and ^{137}Cs fallout.

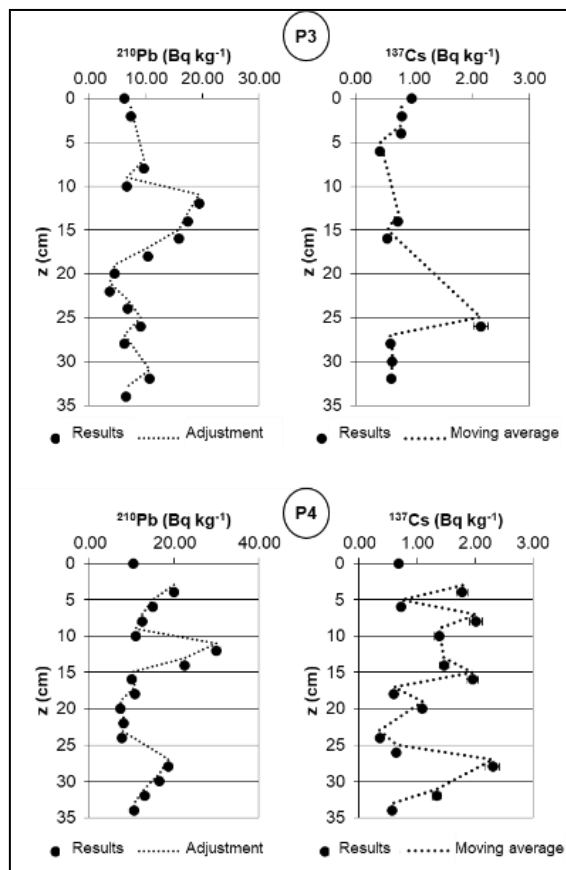


Figure 5.4: ^{210}Pb and ^{137}Cs results.

After 1985, records about the land use for this area is available, therefore the relevant episodes and anthropic events registered in the first 15 cm, which correspond the period from 1985 to nowadays.

To understand the changes in heavy metal concentration along the years, the profile of metals in cores P3, P4, P5, P6, and P9 were used to describe and associate with land use and soil occupation. Figure 5.5 shows the profile of metals concentration in the sampled cores.

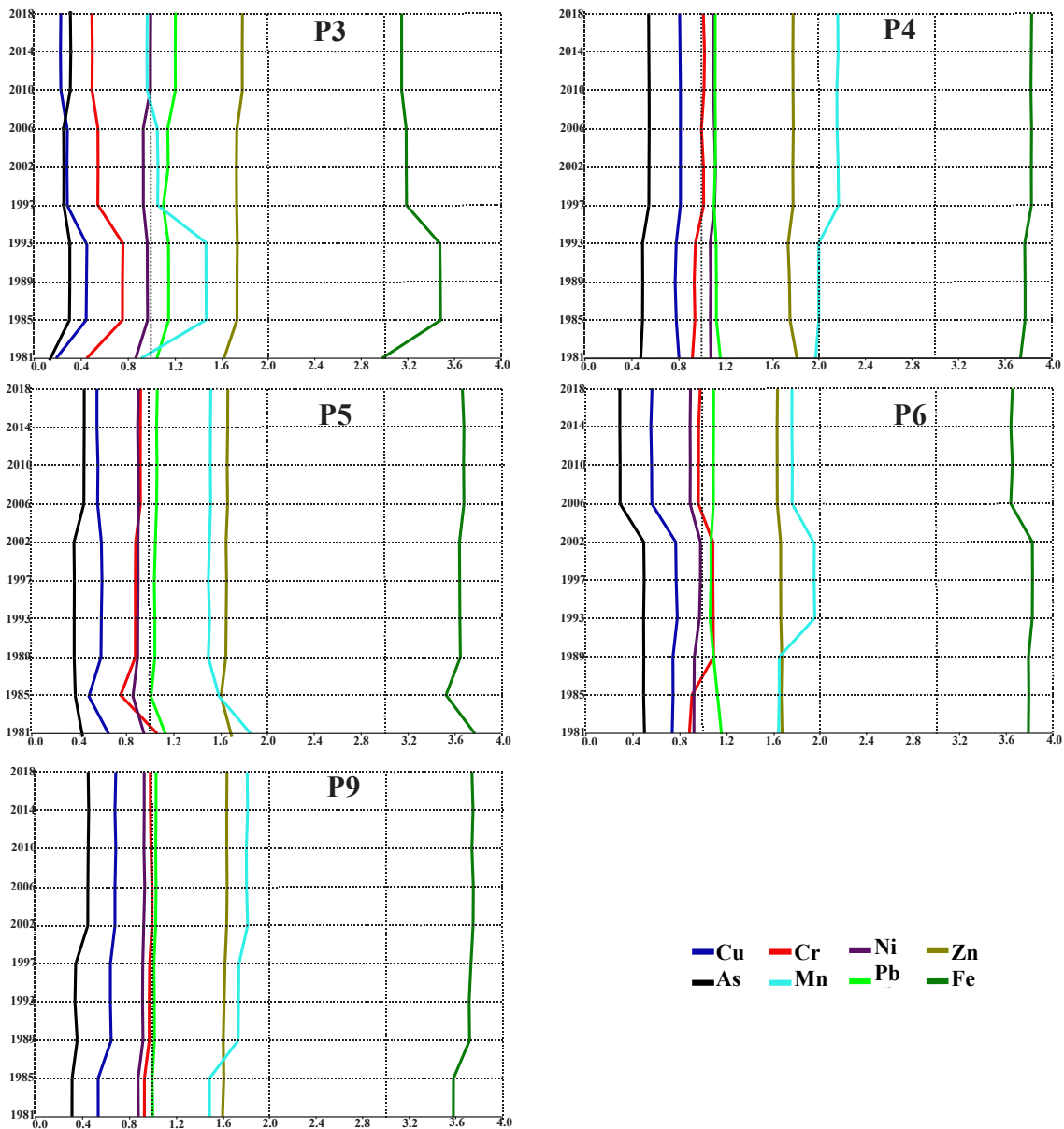


Figure 5.5: Heavy Metal content per core.

In site P3 it is possible to observe that all metals increase the concentration from the bottom to the top of core. However, it is highlighted that such intense increase happens between 1981 and 1985. After that, the metals As, Cr, Cu, and Ni decrease. In contrast, other metals did not show a significant change in concentration to 1993. In 2006, there is an increase of As, Ni, Pb, still Zn rise up to 2010, probably because of urbanization. After 2010, none of the examined metals showed noticeable variation to 2018. In the site

P4, all metals showed a positive incursion, mostly from 1981 to 1985. Apart from all metals, Pb decreases since 1981. From 1981 to 1985, As, Mn, and Fe rise up concentrations. All HM don't show significant changes in concentration from 1985 up to 1993. After 1997 the concentration of As, Cu, Cr, Mn, Ni, and Zn increase. Interesting that Pb continues to decrease since 1981 to 1997. Site P5 shows the depletion of all the HM between 1981 and 1985, when Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, and Zn get enrichments up to 1989, only Mn decreased in that period. Then, there is a stabilization up to 2002, when As, Cr, Pb, Mn, Fe, and Zn rise again, on the other hand, Cu decrease concentration up to 2006. Between 2006 and 2018, the elements present the same concentration. Site P6 has values stable to all elements from 1981 to 1989, when Cu, Ni, Mn, and Fe increase up to 1993. From 1993 up to 2002, there are no changes and then all elements, except for Mn, decrease up to 2006. From 2006 to 2018, there are no changes. Finally, in the sample station P9, all elements present increase from 1985 up to 2002 when all stabilizes.

To understand how the land use had changed in the last years, the land cover were analyzed, Figure 5.6 shows the changes in the landscape and different land occupation in the area between 1985 and 2018.

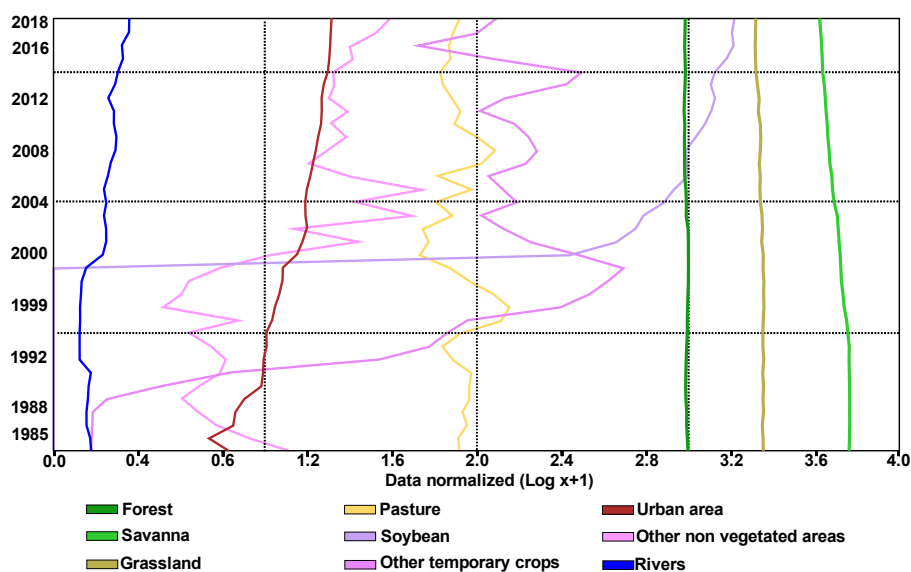


Figure 5.6: Land use between 1985 and 2018.
Font: Adapted from Mapbiomas (2020)

According to Figure 5.6, is possible to see the vertical increase in soybean production and other temporary crops, since 1989 and the constant grown of the urban areas since 1988.

The main economic activity in the area is agribusiness, and according to Pereira et al., (2018), between the years 2000 and 2013 the agribusiness grows 365%, where soya bean grow up 291% reaching 8.6 million tons in 2014. On the other hand, rice responded for 52.5% of total region production in 1990s and in 2014, it represented only 6% of total production. With agriculture grown, the city of Balsas had a 38% population increase between 1991 and 2010 as described by Mangabeira et al., (2015). Nowadays, Balsas has approximately 93,000 inhabitants (IBGE, 2018). These rapid and important economic changes can explain the changes in heavy metals concentrations, especially As, Mn, Ni, and Zn that all relates to agriculture or urban activities.

The soils of the area are suitable for agriculture but need to receive fertilizers to increase production, as according to Bueno (2001) is necessary to add seven tons per hectare of phosphate and limestone. Tang et al., (2010) described that only between 10-15% of the fertilizers are absorbed by plants and the other 85-95% can be lost through runoff as described by. Figure 5.7 shows the crop production between the years 2004 and 2018.

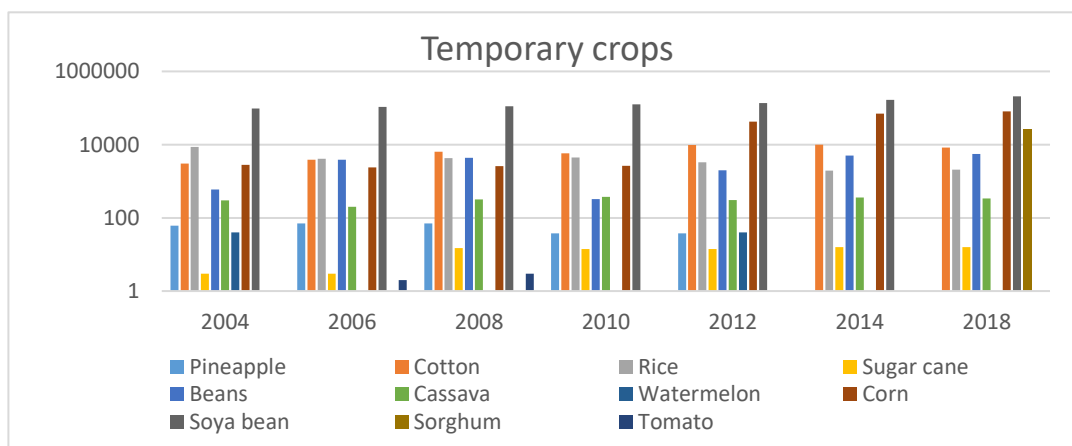


Figure 5.7: Temporary crops in Balsas between 2004 and 2018.
Font: SAGRIMA, 2015.

In Figure 5.7, it is possible to observe the corn production increase, especially after 2012 and constant high production of soya bean. Most of the other crops maintain constant throughout the years.

Zang et al. (2020) point out that the different soil types and crop production and its relation to the soil's ability to absorb and accumulate heavy metals depend on several characteristics such as water content, pH, microbial communication, and soil fertility. In order to understand how the heavy metal concentrations are associated to the land use, the HMC average was calculated to make it possible to relate it to the different land uses and its areas. Figure 5.8 shows the mean concentrations per heavy metal per year.

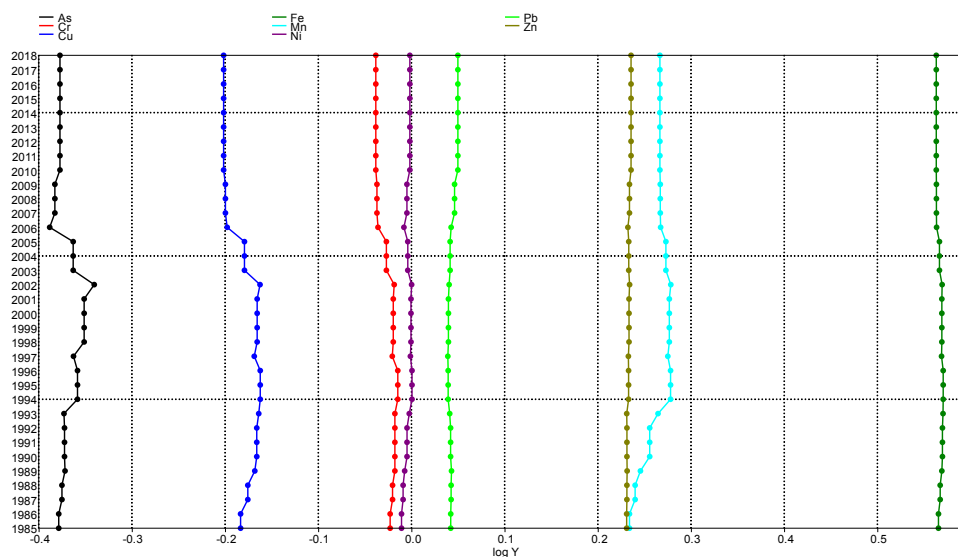


Figure 5.8: Mean values of heavy metals contents.

Land use types relate directly to the water quality in the watershed and the heavy metal concentration exceeds the background values due to the continuous anthropogenic pressure (Hu et al. 2020; Liu et al. 2016). In Figure 8 there is an interesting increase of As between 1993 and 2005, the reason of these increase will be explained ahead.

Using only the heavy metal concentrations and land-use changes do not make it clear what are the big players in the enrichment or depletion of the HM, so the Correlation

PCA allows identification of the land uses interference on the heavy metals, as shown in Figure 5.9.

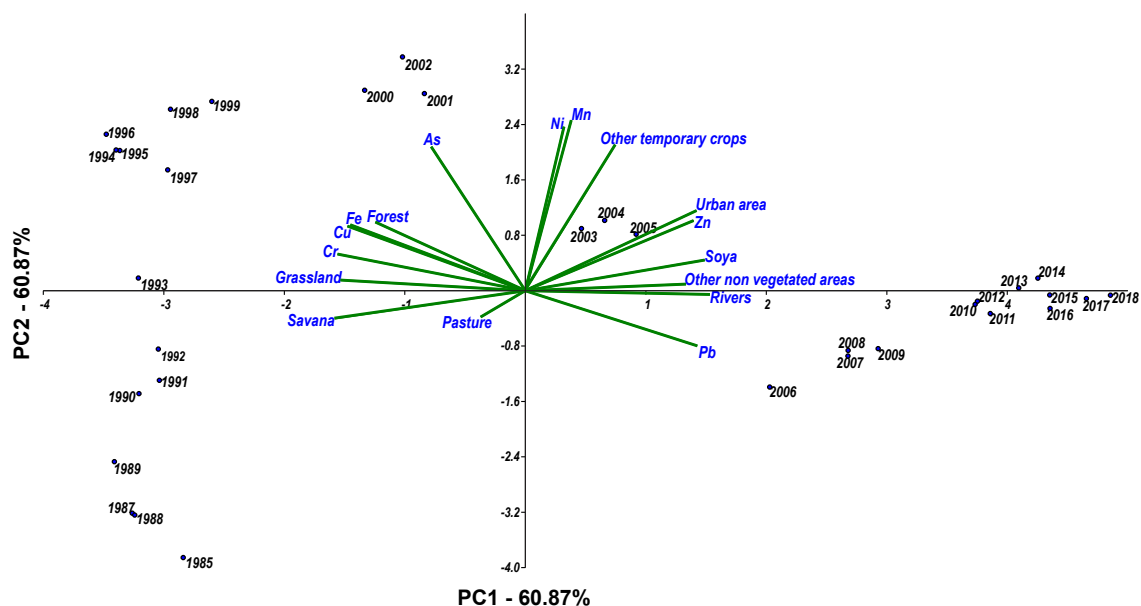


Figure 5.9: Principal Component Analysis - Correlation

The cumulative contribution rate of the two-axis that composed the PCA reached 83.76%, where PC1 respond for 60.87% of the variation and PC2 for 22.89%, which can indicate that the heavy metals used in this study can explain most of the environmental variations in the area. Some correlations are very clear as the proximity of Urban area and Zn, that is probably due to diffuse pollution (Burant et al. 2018) from sources like the untreated sewage and dumping ground (Rao and Shantaram, 1995; Tran et al. 2019; Celis-Hernandez et al. 2020; Gujre et al. 2020).

The proximity of “other non-vegetated areas” with rivers also to recent years may point to riparian vegetation loss in recent years. Pb also points out closer to the rivers that can indicate that runoff is carrying to the rivers materials from wildfires that are very common in the Cerrado biome, as present by Matavelli et al. (2017) and as pointed by Stankovic et al., (2014) that indicate forest fires as sources of As, Hg, and Pb to the soil.

All the natural cover (Forest, Grassland, and Savana) grouped in the same area of PCA and more related to the early years (1985-1999), in the same direction arsenic also shows up, that specific configuration may be related to the agriculture activities in the area. The main changes in land-use in the influence area shown in Figure 5.10.

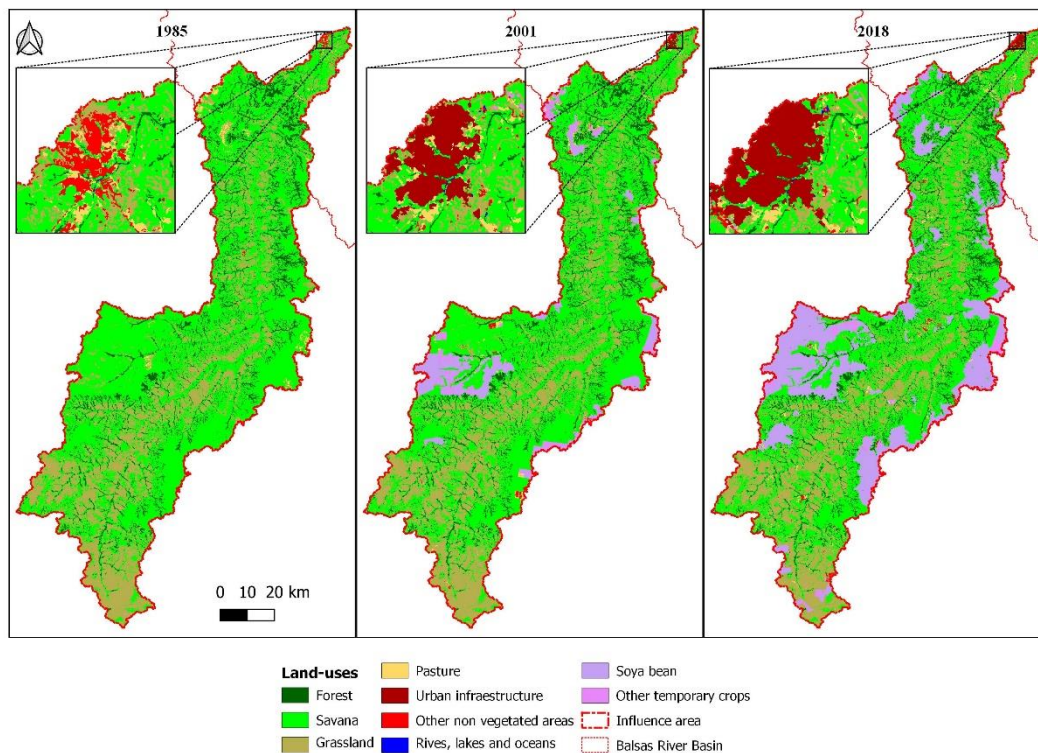


Figure 5.10: Land-use changes 1985, 2001 and 2018.
Font: Adapted from Mapbiomas 2020.

The main changes are related to the loss of Savana (-17.5%) and Grassland (-2.18%) at the same time there was an increase of Soya bean (18.15%) and Other temporary crops (1.35%). The other land-uses had small variation: Pasture (+0.01%); Urban Infrastructure (+0.17%); Other non-vegetated areas (+0.29%); Water bodies (+0.01%); and Forests (-0.3%). Even that Urban Infrastructure varied only 0.17% the evaluation of its impact on the sediments on Vaz et al. (in press b) study shows the importance of environmental control, especially of untreated sewage and solid waste management.

One specific type of crop, the rice used to respond for 52% of total crop production of the region at the end of the 1980s and early 1990s, and in 2014 responded for only 6%. According to Šlejkovec et al., (2020) that studied the arsenic content on rice samples and describe that some types of rice can present concentrations varying from 157 to 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$, and further. The authors also found high contents of Cr in brown rice. Farhat et al. (2020) affirms that arsenic is relevant content on the soil-plant system and are sensitive to temperature increases.

Considering that high temperatures can affect how arsenic can flow from one plants to the soil, especially because the rice roots system on flooded conditions are very efficient on absorbing arsenic and it is on geochemistry dynamic related to iron. Farhat et al., (2020) conclude that arsenic concentrations increase with temperature and point the study held by Muehe et al., (2019) that demonstrate the higher temperatures can increase rice uptake of arsenic.

According to the data available from Sagrima (2020) nowadays the production of rice in the area is small in comparison with other crops such as soya bean. Analyzing the historical agriculture production data, was possible to verify that, in the rice production reached 48,490 hectares planted in 1989, and in the next year, the rice production falls two and a half times (19,396 hectares) according to IPEADATA (2015). This decrease in rice production happened due to the main problems in storage and transportation of the production flow meant that practically all the production was discarded, deposited in areas close to the urban center as described by Oliveira (2020). That can explain the increase of arsenic, noticeable in Figure 7, where arsenic increases concentration from 1993 up to 2002, this time was probably due to decomposition influenced by the long dry season of

the area. After 2002, the arsenic concentration drops down and get back to values similar to the previous years.

5.4 Conclusion

Aiming to correlate land use and heavy metals along the last years, this research point that multi-temporal analysis based on PCA can point out how human activities can be tracked by the dynamic of heavy metals on river sediments.

In the study area, agriculture and urban areas are related to the increase of Mn, Ni, Zn, and Pb, and these activities had major growth in the early years, from 2003 to 2018. Evaluating the HM concentrations over the years, P3 has a big increase in the early years (1981-1985) to most of the elements analyzed and P9 shows the increase and maintains the high levels along the time.

This study indicates the importance of land-use and its relation to heavy metal contents from human sources to river sediments, especially because river sediments can influence directly on river water quality as it works as a deposit to several elements, hazardous or not. These elements, at some point, can be available, enter the food chain, and affect all humans and living animals of the area.

References

Bai, L. Y., Zeng, X. B., Li, L. F., Chang, P. E. N., & Li, S. H. (2010). Effects of land use on heavy metal accumulation in soils and source analysis. *Agricultural Sciences in China*, 9(11), 1650-1658.

Bickel, U., & Dros, J. M. (2003). The impacts of soybean cultivation on Brazilian ecosystems. Three case studies. Amsterdam: WWF Forest Conversion Initiative.

- Bueno, M. (2001). Prosperidade no cerrado. *AgroANALYSIS*, 21(11), 11-18.
- Farhat, Y. A., Kim, S. H., Seyfferth, A. L., Zhang, L., & Neumann, R. B. (2020). Altered Arsenic Availability, Uptake, and Allocation in Rice Under Elevated Temperature. *Science of The Total Environment*, 143049.
- Figueira, R. L. C. (2000). Inventory of artificial radionuclides in seawater and sediments of the southern coast of Brazil (Doctoral dissertation, PhD thesis, University of Sao Paulo, Brazil).
- Gale, S. J. (2009). Dating the recent past. *Quaternary Geochronology*, 4(5), 374-377.
- Hammer, O. 2001. Reference Manual PAST (Paleontological Statistics) version 2.17 c. Universitas of Oslo. Oslo.
- Hu, J., Long, Y., Zhou, W., Zhu, C., Yang, Q., Zhou, S., & Wu, P. (2020). Influence of different land use types on hydrochemistry and heavy metals in surface water in the lakeshore zone of the Caohai wetland, China. *Environmental Pollution*, 267, 115454.
- IAEA. Collection and Preparation of Bottom Sediment Samples for Analysis of Radionuclides and Trace Elements. 2003.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Cidades. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/> > Acesso em: 05 mar. 2018.
- Ipeadata, I. P. E. A. Área colhida – arroz. (2015). Available in: < <http://www.ipeadata.gov.br/Default.aspx> > Acesso em, 27 outubro 2020.
- Jolliffe, I. T., & Cadima, J. (2016). Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 20150202.
- Lever, J., Krzywinski, M., & Altman, N. (2017). Points of significance: Principal component analysis.
- Liu, B., Ma, X., Ai, S., Zhu, S., Zhang, W., & Zhang, Y. (2016). Spatial distribution and source identification of heavy metals in soils under different land uses in a sewage irrigation region, northwest China. *Journal of soils and sediments*, 16(5), 1547-1556.
- MANGABEIRA, J. D. C., MAGALHÃES, L., & DALTIÓ, J. (2015). MATOPIBA: Quadro Socioeconômico. Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E).
- Mataveli, G. A. V., Silva, M. E. S., Pereira, G., Kawakubo, F. S., Bertani, G., & Oliveira, B. S. (2017). Análise das queimadas e da precipitação em áreas de Cerrado do Maranhão a partir de dados do sensor MODIS e do satélite TRMM para o período 2002-2015. *Boletim Paulista de Geografia*, (96), 11-30.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the total environment*, 311(1-3), 205-219.

Oliveira, J. C. (2020). Presidente da Aprosoja-Ma fala sobre problemas na estocagem e escoamento da safra no final dos anos 1980. Balsas, 04 out. 2020. Informação verbal.

Pereira, C. N., de Castro, C. N., & Porcionato, G. L. (2018). Dinâmica econômica, infraestrutura e logística no MATOPIBA (No. 2382). Texto para Discussão.

Projeto MapBiomias – Coleção 5 da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso de Solo do Brasil, acessado em 15 outubro 2020. Available in: <<https://mapbiomas.org/download>>.

Schmitz, M. 2018. Análise de metais biodisponíveis em sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Tega-RS. (Master dissertation, Universidade de Caxias do Sul).

Šlejkovec, Z., Gorše, L., Grobler, A., Jagodic, M., & Falnoga, I. (2020). Arsenic speciation and elemental composition of rice samples from the Slovenian market. *Food Chemistry*, 128348.

Stankovic, S., Kalaba, P., & Stankovic, A. R. (2014). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 63-84.

Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S. E., Fetzer, I., Bennett, E. M., ... & Folke, C. (2015). Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347(6223).

Tang, W., Shan, B., Zhang, H., & Mao, Z. 2010. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 945-951.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. Soil screening guidance: Technical background document, EPA/540/R-95/128.

Vaz, A. P. M. S., Froenher, S. J. (2020 in press a) Bacia Hidrográfica do Rio Balsas: diagnóstico físico e avaliação qualitativa de áreas suscetíveis à erosão. *Engenharia Sanitária e Ambiental*.

Vaz, A. P. M. S., Ramos, S. M., Froenher, S. J. (in press b) Assessing the presence of heavy metals and ecological risk in Brazilian Cerrado: the case of Balsas urban area. *Science of the Total Environment*.

Yi, S., Lai, Z., He, Z., Cheung, Y. M., & Liu, Y. (2017). Joint sparse principal component analysis. *Pattern Recognition*, 61, 524-536.

Zhang, Y., Zhang, X., Bi, Z., Yu, Y., Shi, P., Ren, L., & Shan, Z. (2020). The impact of land use changes and erosion process on heavy metal distribution in the hilly area of the Loess Plateau, China. *Science of The Total Environment*, 718, 137305.

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo mostra que a combinação de técnicas de identificação de modificações geoquímicas e concentração de metais pesados é uma técnica eficiente para identificar a correlação entre uso e ocupação do solo e as mudanças na distribuição e concentração de metais pesados da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas o que valida a hipótese proposta.

Este é um estudo inédito na região e deverá ser utilizado como ferramenta que possui grande potencial para auxiliar na gestão adequada dos recursos hídricos da bacia hidrográfica avaliada. Além do mais, este estudo é o primeiro a realizar o levantamento das características físicas da bacia, bem como apresenta a proposta de delimitação das sub-bacias que auxiliará no planejamento do uso e ocupação do solo de modo que sejam respeitadas às aptidões de cada área.

A primeira etapa desta pesquisa, apresentada no Capítulo 3 consiste no mapeamento para delimitação da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas e de suas sub-bacias, além da análise morfométrica realizada. Tendo em vista que a área não possuía qualquer base de dados organizada com informações a respeito das características físicas, esta etapa da pesquisa foi de extrema importância, tanto para entender o modo como as características geomorfológicas atuam na dinâmica ambiental, quanto para utilizar os dados produzidos para as demais etapas da presente pesquisa.

O mapeamento resultou na apresentação da proposta de divisão da BHRDB em nove sub-bacias. A divisão, elaborada com base nas características hídricas e divisores de águas, é importante para garantir que as futuras propostas de gestão das águas sejam realizadas com base em características locais.

De acordo com os dados obtidos, nenhuma das sub-bacias tende a apresentar problemas com cheias rápidas, desde que a ocupação do solo seja realizada considerando às especificidades locais, especialmente tendo em vista que os solos são predominantemente arenosos e naturalmente mais suscetíveis à erosão.

Ao utilizar os valores médios do *Curve Number* para a BHRDB, observou-se que todas as sub-bacias avaliadas apresentaram pelo menos cerca de 60% de suas áreas classificadas como de Alta Suscetibilidade à erosão. Logo, são necessárias ações e projetos de preservação dessas áreas, no sentido de indicar atividades econômicas e de uso do solo, levando em conta suas aptidões e fragilidades.

É importante destacar que a base de dados produzida subsidiou a criação do Comitê da Bacia do Rio das Balsas, aprovado em 23 de outubro de 2020, o que demonstra a importância do alinhamento entre produção de conhecimento científico e sua utilização na gestão de uso das áreas de modo sustentável.

Ainda que a cidade de Balsas, ponto central deste estudo, tenha sido fundada há cerca de 100 anos, não cresceu tanto quanto os grandes centros urbanos das regiões sudeste e sul do Brasil. Atualmente, o município possui cerca de 100 mil habitantes, sendo que o grande crescimento da população se deu nos últimos 20 anos, impulsionado pela nova fronteira agrícola. Então, determinar a idade dos sedimentos coletados possibilitou identificar algumas modificações geoquímicas causadas pelas alterações no uso e ocupação do solo na região.

Vale ressaltar que a base dos dois testemunhos datados apresenta idades semelhantes, 1948 e 1946. Como o método data o material por camadas, foi possível correlacionar as mudanças geoquímicas aos momentos em que estas provavelmente ocorreram. Assim, a partir desse estudo, concluiu-se que a datação do material foi suficiente para rastrear as modificações geoquímicas que ocorreram na região por conta do uso e ocupação do solo.

A análise apresentada no Capítulo 4, mediu a concentração dos metais pesados (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) que foi utilizada para comparar com outros estudos realizados no Brasil, especialmente com Brito et al. (2020) que avaliaram a concentração de metais na Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto. Até o momento, é a única pesquisa encontrada em áreas próximas e com características (clima e solo) semelhantes à área de estudo. Dessa forma, concluiu-se que as maiores concentrações encontradas, em ordem decrescente foram: Fe, Mn, Zn, Pb, Ni, Cr, Cu e As e quando comparados com os valores do background, é possível identificar o aporte antropogênico de Zn, Pb e Cr, sendo a fonte mais provável o despejo de esgoto sem o devido tratamento.

As informações sobre as concentrações de metais pesados encontrados nos sedimentos possibilitaram calcular alguns índices de modificação geoquímica e de avaliação de risco ecológico. Assim, o Índice de Geoacumulação encontrado aponta para a depleção de Cr, Cu e Fe, enquanto que para os elementos Mn e Zn há moderada contaminação. Já Ni, Mn e Pb apresentam de alta a muito alta contaminação, enquanto que As foi classificado como contaminação extrema em seis dos nove pontos avaliados. Com relação ao Fator de Enriquecimento aponta enriquecimento crustal de Cr, Cu, Mn e

Pb e enriquecimento antropogênico de As, Fe, Ni e Zn, que tem como fonte provável às atividades da área urbana, novamente esgoto não tratado e despejo dos resíduos no lixão.

Para analisar o risco ambiental da área foram utilizados o Fator Potencial de Contaminação que apresentou os maiores resultados para todos os elementos, exceto Zn, no local escolhido por ser o mais próximo do lixão, o maior valor do Índice Potencial de Risco ecológico também foi encontrado para este ponto. O maior valor do Fator Potencial de Risco Ecológico para o Zn foi encontrado no P4 que é um local conhecido de despejo de esgoto do presídio da cidade. Por último, o Índice de Carga de Poluição aponta que quanto mais próximo a área urbana e ao lixão, maiores são os valores para este índice. Comparando-se os valores encontrados por área, percebe-se que a área urbana apresenta valores 3,7 vezes mais altos que os valores determinados para a área de montante, onde a principal interferência vem das atividades agrícolas. Se a comparação for entre a área de influência do lixão e a área de montante, os valores para a área do lixão são 5,7 vezes mais elevados. A partir desses dados, foi possível concluir que as modificações geoquímicas principais acontecem por influência da área urbana, especialmente pelo despejo de esgoto e utilização do lixão.

Já o Capítulo 5 mostra a análise multitemporal dos dados de uso e ocupação do solo e das concentrações de metais pesados avaliados foi possível determinar a correlação entre as atividades humanas na região e as modificações geoquímicas dos sedimentos. O cruzamento destas informações possibilitou encontrar padrões de mudanças na concentração de alguns metais que se relacionam diretamente com uma das piores quebras de safra que aconteceu com as plantações de arroz da região no final dos anos 1980.

A correlação entre uso do solo e as concentrações de metais foram bem definidas por meio da Análise de Componentes Principais que agrupou o arsênio aos anos iniciais e às formações naturais como florestas, savanas e áreas campestres. Outra correlação bem definida foi o agrupamento da área urbana, da concentração de zinco e os anos mais recentes, o que indica o aporte deste metal pelo despejo do esgoto que não recebe tratamento e que aumentou ao longo dos anos mais recentes devido à expansão urbana do local que ocorreu nos últimos 20 anos. Assim, percebeu-se que há influência das atividades antrópicas na composição geoquímica dos sedimentos, por mais que não sejam consideradas de grande potencial poluidor.

As principais dificuldades encontradas durante a pesquisa relacionam-se ao tamanho da área de estudo e a dificuldade de acesso aos locais mais distantes da área urbana. Além disso, destaca-se a carência de equipamentos disponíveis para realização de análises, mesmo tendo um campus da Universidade Federal do Maranhão na cidade de Balsas.

Para a realização das coletas, foi necessário mapear a bacia e realizar algumas etapas de campo para reconhecimento do local, observando suas reais dificuldades. Durante as campanhas de coleta dos testemunhos, o acesso foi realizado de barco até os pontos onde foi possível retirar amostras, com pelo menos 50 centímetros de comprimento, para que a datação de material pudesse ser realizada. Assim, foi representado, aproximadamente, o tempo de ocupação dessa área urbana.

Como as análises não puderam ser realizadas próximas ao local de coleta, o material precisou ser congelado até o fatiamento e secagem. Após preparadas, as amostras foram transportadas até a Universidade Federal do Paraná, em Curitiba, para realização das análises laboratoriais.

Apesar de algumas dificuldades operacionais, a combinação do uso de índices de modificação geoquímica e de dados de uso e ocupação do solo mostraram ser uma ferramenta eficaz na avaliação ambiental da região. Os resultados apontam para a necessidade de adoção de técnicas de monitoramento ambiental dos recursos hídricos, garantindo a preservação da água em quantidade e a qualidade.

Diante do exposto, sugere-se, para estudos futuros, a determinação dos Valores de Referência de Qualidade para a região da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas. Esses dados podem ser utilizados como ferramenta de monitoramento ambiental das condições sanitárias do Rio das Balsas e seus afluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRELPE - Associação Brasileira De Empresas De Limpeza Pública E Resíduos Especiais. Saúde desperdiçada: o caso dos lixões. 2015.
- Abreu, V. P. de, Vaz, A. P. M. S. (2018). Caracterização Morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira. *In: Cachoeira do Macapá e suas identidades: Situação Atual e Estratégias de Conservação. SOUSA, D. B. P., (org.)*.
- Ahamad, M. I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M. S., Sajid, M., ... & Khan, A. J. 2020. Contamination Level, Ecological Risk, and Source Identification of Heavy Metals in the Hyporheic Zone of the Weihe River, China. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 1070.
- Alloway, B. J. 2008. Zinc in soils and crop nutrition. Published by IZA and IFA. *Brussels, Belgium and Paris, France, 139*.
- Almeida Júnior, A. B. D., Nascimento, C. W. A. D., Biondi, C. M., Souza, A. P. D., & Barros, F. M. D. R. (2016). Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 40.
- Almeida, B. G., Donagemma, G. K., Ruiz, H. A., Braidá, J. A., Viana, J. H. M., Reichert, J. M. M., ... & Passos, R. R. 2012. Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil. *Embrapa Solos-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*.
- Alves, L. F. B. (2009). Modelagens matemáticas para simulações computacionais de impacto ambiental no Rio Balsas. Dissertação de Mestrado, IMECC–UNICAMP, Campinas/SP
- Alves, L. F. B. (2009). Modelagens matemáticas para simulações computacionais de impacto ambiental no Rio Balsas. Dissertação de Mestrado, IMECC–UNICAMP, Campinas/SP.
- ANA. *GeoNetwork Opensource*. Agência Nacional de Águas. 2017. Disponível em: <http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/main.home>. Acesso em: 10 jul. 2017.
- ANA. **Nota Técnica nº 46/2018/SPR**. Apresenta a metodologia aplicada para a produção da base vetorial com o Curve Number (CN) para a Base Hidrográfica Ottocodificada de 2014, de escala 1:250.000. Disponível em: http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/en/resources.get?id=580&fname=NOTA_TECNICA_46_2018_SPR.pdf&access=private. Acesso em 08 fev. 2018.
- Andrade, L. N., Leite, M. G. P., & Bacellar, L. D. A. P. (2012). Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi-Ouro Preto/MG. *Quaternary and Environmental Geosciences*, 3(1-2).
- Antonelli, V., & Thomaz, E. L. (2007). Caracterização do meio físico da bacia do arroio Boa Vista-Guaramiranga (PR). *Caminhos de Geografia*, 8(21).

Aprile, F. M., & Bouvy, M. 2008. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin, Northeastern Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 12(1), 1-8.

Araújo, G. H. de S.; Almeida, J. R. de; Guerra, A. J. T. (2014) Gestão ambiental de áreas degradadas. 11ª ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil.

Argyrazi, A., & Kelepertzis, E. 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment*, 482, 366-377.

Artaxo, P. (2014). Uma nova era geológica em nosso planeta: o Antropoceno?. *Revista Usp*, (103), 13-24.

Bai, L. Y., Zeng, X. B., Li, L. F., Chang, P. E. N., & Li, S. H. (2010). Effects of land use on heavy metal accumulation in soils and sources analysis. *Agricultural Sciences in China*, 9(11), 1650-1658.

Bandeira, I. C. N. O. 2013. Geodiversidade do estado do Maranhão. Available in <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/14761>> Access in June 9.

Barreto, L., Ribeiro, M. C., Veldkamp, A., Van Eupen, M., Kok, K., & Pontes, E. (2010). Exploring effective conservation networks based on multi-scale planning unit analysis. A case study of the Balsas sub-basin, Maranhão State, Brazil. *Ecological Indicators*, 10(5), 1055-1063.

Batistella, M., Bolfe, E. L., Vicente, L. E., Victoria, D. D. C., & de Araujo, L. S. (2013). Relatório do diagnóstico do macrozoneamento ecológico-econômico do Estado do Maranhão. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.

Bickel, U., & Dros, J. M. (2003). The impacts of soybean cultivation on Brazilian ecosystems. Three case studies. Amsterdam: WWF Forest Conversion Initiative.

Borah, P., Gujre, N., Rene, E. R., Rangan, L., Paul, R. K., Karak, T., & Mitra, S. 2020. Assessment of mobility and environmental risks associated with copper, manganese and zinc in soils of a dumping site around a Ramsar site. *Chemosphere*, 126852.

Borges Júnior, M., Mello, J. W. V. D., Schaefer, C. E. G., Dussin, T. M., & Abrahão, W. A. P. 2008. Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante-MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32(SPE), 2883-2893.

Borghi, E., Bortolon, L., Avanzi, J. C., Bortolon, E. S. O., Ummus, M. E., Gontijo Neto, M. M., & da Costa, R. V. 2014. Desafios das novas fronteiras agrícolas de produção de milho e sorgo no Brasil: desafios da região do MATOPIBA. *Embrapa Pesca e Aquicultura-Capítulo em livro científico (ALICE)*.

BRASIL, M., & Brasil. (1981). Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*.

BRASIL, PNRs. Política nacional de resíduos sólidos. 2010.

BRASIL. 2009. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (Brasil). (2009). Resolução No. 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. *Diário Oficial [da] União*.

BRASIL. 2012. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (Brasil). (2012). Resolução No. 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. *Diário Oficial [da] União*.

BRASIL. 2019. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos-2018.

BRASIL. Decreto nº 8.447, de 6 de janeiro de 2015. Plano de Desenvolvimento Agropecuário do Matopiba e A Criação de Seu Comitê Gestor. Brasília, 2015.

BRASIL. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de Junho De 2006 (Alterada pela IN SDA no 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016). Estabelece acerca dos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Brasília –MAPA.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nos 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nos 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, ea Medida Provisória no 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 2012.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências, 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, n. 239, 2011.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. (2019). Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos: 2018. 2004.

- Bressan, S. B., Nóbrega, J. C., Nóbrega, R. S., Barbosa, R. S., & Sousa, L. B. 2013. Plantas de cobertura e qualidade química de Latossolo Amarelo sob plantio direto no cerrado maranhense. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17(4), 371-378.
- BRITO, A. C. C. (2017). Teores Naturais de Metais Pesados e Contaminação em Solos Agrícolas na Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto, Mesorregião Sudoeste Piauiense. Dissertação de mestrado. Agronomia. Universidade Federal do Piauí.
- Brito, A. C. C., Boechat, C. L., de Sena, A. F. S., Duarte, L. D. S. L., do Nascimento, C. W. A., da Silva, Y. J. A. B., ... & Saraiva, P. C. 2020. Assessing the Distribution and Concentration of Heavy Metals in Soils of an Agricultural Frontier in the Brazilian Cerrado. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(8), 1-15.
- Brumsack, H. J. 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78(3), 851-882.
- Bueno, M. (2001). Prosperidade no cerrado. *AgroANALYSIS*, 21(11), 11-18.
- Burant, A., Selbig, W., Furlong, E. T., & Higgins, C. P. 2018. Trace organic contaminants in urban runoff: Associations with urban land-use. *Environmental pollution*, 242, 2068-2077.
- Calil, P. M., de Oliveira, L. F., Kliemann, H. J., & Oliveira, V. A. D. (2012). Caracterização geomorfológica e do uso do solo da Bacia Hidrográfica do Alto Meia Ponte, Goiás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(4), 433-442.
- Campos, M. L., Silva, F. N. D., Furtini Neto, A. E., Guilherme, L. R. G., Marques, J. J., & Antunes, A. S. (2005). Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 40(4), 361-367.
- Cardoso, C. A., Dias, H. C. T., Soares, C. P. B., & Martins, S. V. (2006). Caracterização morfométrica da bacia hidrográfica do rio Debossan, Nova Friburgo, RJ. *Revista árvore*, 30(2), 241-248.
- Carvalho, N. D. O., Filizola Júnior, N. P., Santos, P. D., & Lima, J. E. F. W. (2000). Guia de práticas sedimentométricas. *Brasília: Aneel*.
- Carvalho, R. G. (2014). As bacias hidrográficas enquanto unidades de planejamento e zoneamento ambiental no Brasil. *Caderno Prudentino de Geografia*, 1(36), 26-43.
- Celis-Hernandez, O., Giron-Garcia, M. P., Ontiveros-Cuadras, J. F., Canales-Delgadillo, J. C., Pérez-Ceballos, R. Y., Ward, R. D., ... & Merino-Ibarra, M. 2020. Environmental risk of trace elements in mangrove ecosystems: An assessment of natural vs oil and urban inputs. *Science of The Total Environment*, 730, 138643.
- CETESB (São Paulo). Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo [recurso eletrônico] / CETESB – São Paulo: Cetesb, 2016. 2 arquivos de texto (562 p. em 2 partes): il. color., PDF; 100 MB -- (Série Relatórios / CETESB, ISSN 01034103).

- Charzyński, P., Plak, A., & Hanaka, A. (2017). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4801-4811.
- Cherem, L. F. S., Silva, G. B., Zancopé, M. H. C., & Rosa, L. E. (2018). Controle litoestrutural na morfologia holocênica de planície e canal no alto curso do Rio Meia Ponte (Goiás). *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 19(4).
- Coltrinari, L. (2001). Mudanças ambientais globais e geoindicadores. *Pesquisas em Geociências*, 28(2), 307-314.
- Correia Filho, F. L., Gomes, É. R., Nunes, O. O., & Lopes Filho, J. B. (2011). *Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de São Raimundo das Mangabeiras*. CPRM.
- Costa, T. G. A., Iwata, B. D. F., Coelho, J. V., Rocha, I. L., Santos, J. G. P. D., Leopoldo, N. C. M., ... & Clementino, G. E. D. S. 2018. Atributos de qualidade do solo sob fitofisionomias de cerrado sensu stricto e cerradão no Parque Nacional das Nascentes do Rio Parnaíba. *Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade*, 5(10), 625-642.
- Costa, T. G. A., Iwata, B. D. F., Coelho, J. V., Rocha, I. L., Santos, J. G. P. D., Leopoldo, N. C. M., ... & Clementino, G. E. D. S. (2018). Atributos de qualidade do solo sob fitofisionomias de cerrado sensu stricto e cerradão no Parque Nacional das Nascentes do Rio Parnaíba. *Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade*, 5(10), 625-642.
- Costa, W. D. (2013). Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: Valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. *Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco*.
- CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente. 2014. Instrução Normativa N° 007/2014: Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. *Diário Oficial do Estado de Pernambuco*.
- da Conceição, F. T., Fernandes, A. M., Hissler, C., Lupinacci, C. M., Menegário, A. A., & Moruzzi, R. B. (2020). Multi-tracer analysis to estimate the historical evolution of pollution in riverbed sediment of subtropical watershed, the lower course of the Piracicaba River, São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, 743, 140730.
- da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., & Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*, 17(2), 105-116.
- da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., & Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*, 17(2), 105-116.

- Dantas, M. E.; Shinzato, E.; Bandeira, I. C. N.; Souza, I. V.; Renk, J. F. C. (2013). Compartimentação geomorfológica. In: BANDEIRA, Iris Celeste Nascimento Org. Geodiversidade do estado do Maranhão. Teresina.
- Davis, C. M., & Fox, J. F. (2009). Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution. *Journal of Environmental Engineering*, 135(7), 490-504.
- de Assis Diniz, F., Ramos, A. M., & Rebello, E. R. G. (2018). Normais climatológicas do Brasil 1981–2010. *Pesquisa agropecuária brasileira*, 53(2), 131-143.
- de Miranda, E. E., Magalhães, L. A., & de Carvalho, C. A. 2014. Proposta de Delimitação Territorial do MATOPIBA. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.
- de Moraes, P. P. F., Horn, A. H., Bilal, E., & Iatan, E. L. 2016. Heavy metals in Vereda's soil of the Formoso river basin, Buritizeiro, Minas Gerais, Brazil. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 89(1-2), 79-84.
- Delanty, G. (2018). Os desafios da globalização e a imaginação cosmopolita: as implicações do Antropoceno. *Sociedade e Estado*, 33(2), 373-388.
- dos Santos, H. G., JACOMINE, P. K. T., Dos Anjos, L. H. C., De Oliveira, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R., ... & CUNHA, T. J. F. (2016). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, DF: Embrapa, 2016.
- dos Santos, H. G., Jacomine, P. K. T., Dos Anjos, L. H. C., De Oliveira, V. A., Lumbreras, J. F., Coelho, M. R., ... & Cunha, T. J. F. (2018). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- Drozdova, J., Raclavska, H., Raclavsky, K., & Skrobankova, H. 2019. Heavy metals in domestic wastewater with respect to urban population in Ostrava, Czech Republic. *Water and Environment Journal*, 33(1), 77-85.
- Fang, X., Peng, B., Wang, X., Song, Z., Zhou, D., Wang, Q., ... & Tan, C. 2019. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. *Science of The Total Environment*, 689, 557-570.
- Farhat, Y. A., Kim, S. H., Seyfferth, A. L., Zhang, L., & Neumann, R. B. (2020). Altered Arsenic Availability, Uptake, and Allocation in Rice Under Elevated Temperature. *Science of The Total Environment*, 143049.
- Farinasso, M., Carvalho Júnior, O. A. D., Guimarães, R. F., Gomes, R. A. T., & Ramos, V. M. (2006). Avaliação qualitativa do potencial de erosão laminarem grandes áreas por meio da EUPS-Equação Universal de Perdas de Solos utilizando novas metodologias em SIG para os cálculos dos seus fatores na região do Alto Parnaíba-PI-MA.

Feitosa, A. C. (2006). Relevo do Estado do Maranhão: uma nova proposta de classificação topomorfológica. In *SIMPÓSIO NACIONAL DE GEOMORFOLOGIA; REGIONAL CONFERENCE ON GEOMORPHOLOGY* (Vol. 6, pp. 1-11).

Ferrari, J. L., da Silva, S. F., Santos, A. R., & Garcia, R. F. (2013). Análise morfométrica da sub-bacia hidrográfica do córrego Horizonte, Alegre, ES. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 8(2), 181-188.

Ferreira, P. Alves. de L., Cardoso-Silva, S, Marcelo Pompêo, M., & Figueira, R. C. L. Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: Represa Paiva Castro (Sistema Cantareira-Mairiporã-São Paulo) Cap. 8. POMPEO, et al (org.) Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015.

Figueira, R. L. C. (2000). Inventory of artificial radionuclides in seawater and sediments of the southern coast of Brazil (Doctoral dissertation, PhD thesis, University of Sao Paulo, Brazil).

Freitas, E. V. D. S., Nascimento, C. W. A. D., Goulart, D. F., & Silva, J. P. S. D. (2009). Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(6), 1899-1907.

Freitas, M. I; Silva, R. N. da; RODRIGUES, E. E.; Filho, O. C.; Pereira, J. M.; Gedeon, A. D.; Mendes, J. L. P.; Fernandes, J. R. R. Caracterização das águas do Rio Balsas. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre-RS. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES.

Gale, S. J. (2009). Dating the recent past. *Quaternary Geochronology*, 4(5), 374-377.
Galoski, C. E., Martínez, A. E. J., Schultz, G. B., dos Santos, I., & Froehner, S. 2019. Use of n-alkanes to trace erosion and main sources of sediments in a watershed in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, 682, 447-456.

GRASS Development Team, 2017. Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) Software, Version 7.2. Open Source Geospatial Foundation. Electronic document: <http://grass.osgeo.org>.

Guilherme, L. R. G., Marchi, G., Gonçalves, V. C., Pinho, P. D., Pierangeli, M. A. P., & Rein, T. A. 2007. *Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação*. ANDA.

Gujre, N., Mitra, S., Soni, A., Agnihotri, R., Rangan, L., Rene, E. R., & Sharma, M. P. 2020. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. *Chemosphere*, 262, 128013.

Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.

Hammer, O. 2001. Reference Manual PAST (Paleontological Statistics) version 2.17 c. Universitas of Oslo. Oslo.

Hiruma, S. T., & Ponçano, W. L. (1994). Densidade de drenagem e sua relação com fatores geomorfopedológicos na área do Alto Rio Pardo, SP e MG. *Revista do Instituto Geológico*, 15(1-2), 49-57.

Hortellani, M. A., Sarkis, J. E., Abessa, D., & Sousa, E. C. (2008). Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, 31(1), 10-19.

Huang, Y., Li, Y., Yang, J., Xu, M., Sun, B., Gao, F., & Wang, N. 2015. Harmful chemicals in soil and risk assessment of an abandoned open dumpsite in Eastern China. *Journal of Chemistry*, 2015.

IAEA. 2003. Collection and Preparation of Bottom Sediment Samples for Analysis of Radionuclides and Trace Elements.

IBGE. Cidades. 2018. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; 2014. *Balsas*. Available in: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ma/balsas/panorama>>. Access in March 5.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. *Normais Climatológicas do Brasil 1981-2010*. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>>. Acesso em 10 fev. 2019.

Ipeadata, I. P. E. A. Área colhida – arroz. (2015). Available in: <<http://www.ipeadata.gov.br/Default.aspx>> Acesso em, 27 outubro 2020.

Izquierdo, T., Bonnail, E., Abad, M., Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Marques, R., ... & Ruiz, F. 2020. Pollution and potential risk assessment of flood sediments in the urban area of the mining Copiapó basin (Atacama Desert). *Journal of South American Earth Sciences*, 103, 102714.

Jolliffe, I. T., & Cadima, J. (2016). Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 20150202.

Kayembe, J. M., Sivalingam, P., Salgado, C. D., Maliani, J., Ngelinkoto, P., Otamonga, J. P., ... & Poté, J. 2018. Assessment of water quality and time accumulation of heavy metals in the sediments of tropical urban rivers: Case of Bumbu River and Kokolo Canal, Kinshasa City, Democratic Republic of the Congo. *Journal of African Earth Sciences*, 147, 536-543.

Kim, B. S. M. (2016). Índice de Qualidade Ambiental para avaliação de metais e semimetais em sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente (SP, Brasil) (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Leite, A. D. C. (1978). *Normais de temperatura maxima, media e minima estimadas em funcao de latitude, longitude e altitude para o Estado do Maranhao*. Empresa Maranhense de Pesquisa Agropecuaria.

Lever, J., Krzywinski, M., & Altman, N. (2017). Points of significance: Principal component analysis.

Li, Z., Xu, X., Zhang, Y., & Wang, K. 2020. Fingerprinting sediment sources in a typical karst catchment of southwest China. *International Soil and Water Conservation Research*, 8(3), 277-285.

Lima, M. A. E., & Leite, F. J. 1978. Estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba. *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais: Superintendência Regional de Recife*, 2, 50-115.

Liu, Y., Hu, H., Wang, Y., Wang, L., & Feng, Y. 2020. Effects of heavy metals released from sediment accelerated by artificial sweeteners and humic acid on a green algae *Scenedesmus obliquus*. *Science of The Total Environment*, 138960.

Lopes, E. C. S; Teixeira, S. G. (2013). Contexto Geológico. In: Bandeira, I. C. N. (Org.) Geodiversidade do estado do Maranhão. Teresina: CPRM. 294 p.

Loska, K., Wiechula, D., Barska, B., Cebula, E., & Chojnecka, A. 2003. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(2), 187-192.

Lumbreras, J. F., Carvalho Filho, A. D., da Motta, P. E. F., Barros, A. H. C., Aglio, M. L. D., DART, R. D. O., ... & de FREITAS, P. L. (2015). Aptidão agrícola das terras do Matopiba. *Embrapa Solos-Documents (INFOTECA-E)*.

Macedo Neto, D., Froehner, S., & Sanez, J. 2017. Spatial variation of metals and phosphorus in sediments of a river influenced by urbanization. *RBRH*, 22.

Machado, K. S., Al Ferreira, P. A., Rizzi, J., Figueira, R., & Froehner, S. 2017. Spatial and temporal variation of heavy metals contamination in recent sediments from Barigui river basin, South Brazil. *Environment Pollution and Climate Change*, 108(1).

Magalhães, L. A., & de MIRANDA, E. E. 2014. MATOPIBA: Quadro Natural. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.

Mangabeira, J. D. C., Magalhães, L., & Daltio, J. (2015). MATOPIBA: Quadro Socioeconômico. *Embrapa Territorial-Outras publicações técnicas (INFOTECA-E)*.

Mantovani, J. R. A.; Cunha, E. R.; Bacani V. M.; Ferreira, C. C.; Rui, S. L. (2015). Análise do comportamento do escoamento superficial através do método curve number na bacia hidrográfica do córrego Guanandy-MS. In: XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Anais... João Pessoa-PB, 25 a 29 de abr 2015. p. 5590-5597.

MARANHÃO. Atlas do Maranhão. 2ª. Ed. São Luís: GEPLAN, LABGEO/UEMA, 2002, 44p.

- Martins, S. V. (2013). Recuperação de Áreas Degradadas: como recuperar áreas de preservação permanente, voçorocas, taludes rodoviários e áreas de mineração. *Ed. Aprenda Fácil, Viçosa*.
- Mata, H. K., Al Salah, D. M. M., Ngweme, G. N., Konde, J. N., Mulaji, C. K., Kiyombo, G. M., & Poté, J. W. 2020. Toxic metal concentration and ecotoxicity test of sediments from dense populated areas of Congo River, Kinshasa, Democratic Republic of the Congo. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 83-90.
- Mataveli, G. A. V., Silva, M. E. S., Pereira, G., Kawakubo, F. S., Bertani, G., & Oliveira, B. S. (2017). Análise das queimadas e da precipitação em áreas de Cerrado do Maranhão a partir de dados do sensor MODIS e do satélite TRMM para o período 2002-2015. *Boletim Paulista de Geografia*, (96), 11-30.
- Mendes, A. M. S., Duda, G. P., Nascimento, C. W. A. D., & Silva, M. O. 2006. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agricola*, 63(4), 328-332.
- Mizael, J. D. O. S. S. (2019). Análise do histórico de impactos antrópicos em reservatórios do estado de São Paulo com base nos estoques de metais, pigmentos e nutrientes em sedimento. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho, Socoroba, SP.
- Montes, M. L., Costa, R. C. R., Engo, G. B. S., Fonseca, E. G., Orlandi, R. P., Lima, E. A., & Fonseca, A. L. B. (1997). Zoneamento geoambiental do Estado do Maranhão: diretrizes gerais para a ordenação territorial. *Salvador, Ministério de Planejamento, Orçamento e Coordenação/IBGE*.
- Moraes, G. M. D. 2011. *Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê: Fatores de enriquecimento e Classes de poluição* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Morgan, R. P. C. (2009). *Soil erosion and conservation*. John Wiley & Sons.
- Mortatti, J., Hissler, C., & Probst, J. L. 2010. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do Rio Tietê. *Geologia USP. Série Científica*, 10(2), 3-11.
- Moura, A. B. 2018. Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de metais pesados para os principais tipos de solos de Alagoas. (Doctoral thesis, Universidade Federal de Alagoas).
- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Nacke, H., Gonçalves, A. C., Schwantes, D., Nava, I. A., Strey, L., & Coelho, G. F. 2013. Availability of heavy metals (Cd, Pb, and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64(4), 537-544.

- Nascimento, C. W. A. D., & Biondi, C. M. (2013). Teores orientadores de qualidade do solo em estados do nordeste. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Boletim informativo*, 38(1), 29-32.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the total environment*, 311(1-3), 205-219.
- Novais, M. P. S. (2015). Análise Espacial de Bacias Hidrográficas a partir de SIG: um estudo da Bacia Hidrográfica do Itapicuru–Bahia. *Simpósio brasileiro de sensoriamento remoto, São José dos Campos*.
- Oliveira, P. T., Alves Sobrinho, T., Steffen, J. L., & Rodrigues, D. B. (2010). Caracterização morfométrica de bacias hidrográficas através de dados SRTM. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14(8), 819-825.
- Oliveira, V. D. (2007). Manual técnico de pedologia. *Rio de Janeiro: IBGE*.
- Owens, P. N., Blake, W. H., Gaspar, L., Gateuille, D., Koiter, A. J., Lobb, D. A., ... & Woodward, J. C. 2016. Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. *Earth-Science Reviews*, 162, 1-23.
- Peloggia, A. U. G., Saad, A. R., da Silva, R. V., & de Queiroz, W. (2018). Processos de formação de terrenos e relevos tecnogênicos correlativos à urbanização: análise morfoestratigráfica e geoambiental aplicada na bacia do córrego Água Branca, Itaquaquecetuba (RMSP). *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 19(2).
- Pereira, C. N., de Castro, C. N., & Porcionato, G. L. (2018). Dinâmica econômica, infraestrutura e logística no MATOPIBA (No. 2382). Texto para Discussão.
- Poleto, C., Fernandes, F., & Beier, E. V. (2017). Geocronologia e taxa de sedimentação utilizando ²¹⁰Pb correlacionados com metais pesados em core's de sedimentos. In *Congresso Internacional de Hidrossedimentologia (2.: 2017: Foz do Iguaçu). Anais. Foz do Iguaçu: Interciência, 2017*.
- Pompêo, M., Padial, P. R., Mariani, C. F., Cardoso-Silva, S., Moschini-Carlos, V., Da Silva, D. C. V. R., ... & Brandimarte, A. L. 2013. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?. *Geochimica Brasiliensis*, 27(2), 104-119.
- Preston, W., Nascimento, C. W. A. D., Biondi, C. M., Souza Junior, V. S. D., Silva, W. R. D., & Ferreira, H. A. (2014). Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 38(3), 1028-1037.

Projeto MapBiomas – Coleção 5 da Série Anual de Mapas de Cobertura e Uso de Solo do Brasil, acessado em 10 outubro de 2020 através do link:<https://mapbiomas.org/colecoes-mapbiomas-1?cama_set_language=pt-BR>.

QGIS Development Team, 2017. QGIS *Geographic Information System*. Open Source Geospatial Foundation. Disponível em: <http://qgis.osgeo.org>

Rabelo, C. E. N., & Nogueira, A. C. R. (2015). O sistema desértico úmido do jurássico superior da Bacia do Parnaíba, na região entre Formosa da Serra Negra e Montes Altos, Estado do Maranhão, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 15(3-4), 3-4.

Ramos, Gabriel de Oliveira. Análise da Contaminação e biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos em sedimentos aluvionares – Rio Ribeira de Iguape. 2018 Monografia. Engenharia Ambiental. UFScar.

Rao, K. J., & Shantaram, M. V. 1995. Concentrations and relative availabilities of heavy metals in urban solid wastes of Hyderabad, India. *Bioresource technology*, 53(1), 53-55.

Ratter, J. A., Ribeiro, J. F., & Bridgewater, S. 1997. The Brazilian cerrado vegetation and threats to its biodiversity. *Annals of botany*, 80(3), 223-230.

Reimann, C., & de Caritat, P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), 91-107.

Reis, F. O., Martinez, E. A., Silva Júnior, F. M. R. D., & Lima, A. C. R. D. (2017). Análise dos dispositivos legais nos estados brasileiros perante a Resolução 420/2009. *Âmbito Jurídico, Rio Grande [Internet]*.

Rios, J. H. L. 2018. Distribuição e fracionamento geoquímico de metais em sedimentos estuarinos do semiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas. (Master dissertation, Universidade Federal do Ceará).

Rodrigues, S. C. (2014). Degradação dos solos no Cerrado. *GUERRA, AJT; JORGE, MC*.

Ruman, M., Olkowska, E., Koziół, K., Absalon, D., Matysik, M., & Polkowska, Ż. 2014. Reducing Monitoring Costs in Industrially Contaminated Rivers: Cluster and Regression Analysis Approach. *Journal of environmental quality*, 43(2), 753-762.

Salles, R. C. (2018). *Elementos traço em água e sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (ES)* Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Espírito Santo).

Salminen, R. 2018. Field methods in regional geochemical surveys. In *Environmental Geochemistry* (pp. 1-12). Elsevier.

Santos, F. M. D., & Lollo, J. A. D. (2016). Cartografia digital para estimativa de escoamento superficial visando ao planejamento urbano. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 21(4), 663-675.

- Santos, M. V. S. 2015. Metais pesados em sedimentos superficiais e material particulado em suspensão na Bacia Superior do Rio Itapicuru-Mirim, Jacobina, Bahia, Brasil. (Master dissertation, Universidade Estadual de Feira de Santana).
- Sartori, A., Lombardi Neto, F., & Genovez, A. M. (2005). Classificação hidrológica de solos brasileiros para a estimativa da chuva excedente com o método do Serviço de Conservação do Solo dos Estados Unidos Parte 1: Classificação. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 10(4), 05-18.
- SBCS – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2013. Boletim informativo. Ciência do Solo: Para que e para quem? Volume 38, número 03. Setembro-Dezembro.
- Schmitz, M. 2018. Análise de metais biodisponíveis em sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Tega-RS. (Master dissertation, Universidade de Caxias do Sul).
- Silva, A. S. D. 2019. Avaliação e distribuição de metais traço em sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do Rio Japarutuba/SE. (Master dissertation, Universidade Federal de Sergipe).
- Silva, C. M., & Arbilla, G. (2018). Antropoceno: os desafios de um novo mundo. *Revista Virtual de Química*, 10(6), 1619-1647.
- SILVA, M. K. A.; ROSA, R.(2007). Aplicação das imagens CBERS no levantamento do uso da terra e cobertura vegetal natural da bacia do Ribeirão Douradinho no município de Uberlândia/MG. *Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. Florianópolis, Brasil, p. 1151-1157.
- Šlejkovec, Z., Gorše, L., Grobler, A., Jagodic, M., & Falnoga, I. (2020). Arsenic speciation and elemental composition of rice samples from the Slovenian market. *Food Chemistry*, 128348.
- Soares, M. R. G. D. J., Fiori, C. O., Silveira, C. T. D., & Kaviski, E. (2017). Eficiência do método curve number de retenção de águas pluviais. *Mercator (Fortaleza)*, 16.
- Sodré, F. F. (2012). Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. *Agricultura*, 1(2o), 3o.
- Spera, S. T., Reatto, A., Martins, E. D. S., Correia, J. R., & Cunha, T. J. F. 1999. Solos areno-quartzosos no cerrado: características, problemas e limitações ao uso. *Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)*.
- Spanghero, P. E. S. F., Meliani, P. F., & Mendes, J. S. (2015). MAPEAMENTO HIDROGRÁFICO DE DETALHE E ANÁLISE MORFOMÉTRICA COMPARATIVA DAS BACIAS DOS RIOS TIJUÍPE E TIJUIPINHO, LITORAL SUL DA BAHIA. *Caminhos de Geografia*, 16(53).
- Stankovic, S., Kalaba, P., & Stankovic, A. R. (2014). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 63-84.

Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S. E., Fetzer, I., Bennett, E. M., ... & Folke, C. (2015). Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347(6223).

Tang, W., Shan, B., Zhang, H., & Mao, Z. 2010. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 945-951.

Teodoro, V. L. I., Teixeira, D., Costa, D. J. L., & Fuller, B. B. (2007). O conceito de bacia hidrográfica e a importância da caracterização morfométrica para o entendimento da dinâmica ambiental local. *Revista Brasileira Multidisciplinar*, 11(1), 137-156.

Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Maghakyan, N., & Saghatelyan, A. 2017. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. *Chemosphere*, 184, 1230-1240.

Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33(1), 566-575.

Tonani, K. A. D. A. 2008. *Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto-SP* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Tonello, K. C., Dias, H. C. T., Souza, A. L. D., Ribeiro, C. A. A. S., & Leite, F. P. (2006). Morfometria da bacia hidrográfica da Cachoeira das Pombas, Guanhães-MG. *Revista Árvore*, 30(5), 849-857.

TORRES, F. T. P., & MACHADO, P. D. O. (2012). *Introdução à hidrogeografia*. São Paulo: Cengage Learning.

Tran, N. H., Reinhard, M., Khan, E., Chen, H., Nguyen, V. T., Li, Y., ... & Gin, K. Y. H. 2019. Emerging contaminants in wastewater, stormwater runoff, and surface water: Application as chemical markers for diffuse sources. *Science of The Total Environment*, 676, 252-267.

Tucci, C. E. (2015). *Hidrologia: ciência e aplicação*. São Paulo: Editora da. US Environmental Protection Agency. (1996). Soil screening guidance: technical background document. USEPA Rep. 540/R-95/128. US Gov. Print. Office, Washington, DC.

USDA – United States Department of Agriculture. Hydrology Training Series – *Module 103 – Runoff Concepts Study Guide*. Disponível em <<https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detailfull/national/water/quality/?cid=stelprdb1044570>>. Acesso em 02 abr. 2019.

Vaz, A. P. M. S., Froenher, S. J. (2020 in press a) Bacia Hidrográfica do Rio Balsas: diagnóstico físico e avaliação qualitativa de áreas suscetíveis à erosão. *Engenharia Sanitária e Ambiental*.

Vaz, A. P. M. S., Ramos, S. M., Froenher, S. J. (in press b) Assessing the presence of heavy metals and ecological risk in Brazilian Cerrado: the case of Balsas urban area. *Science of the Total Environment*.

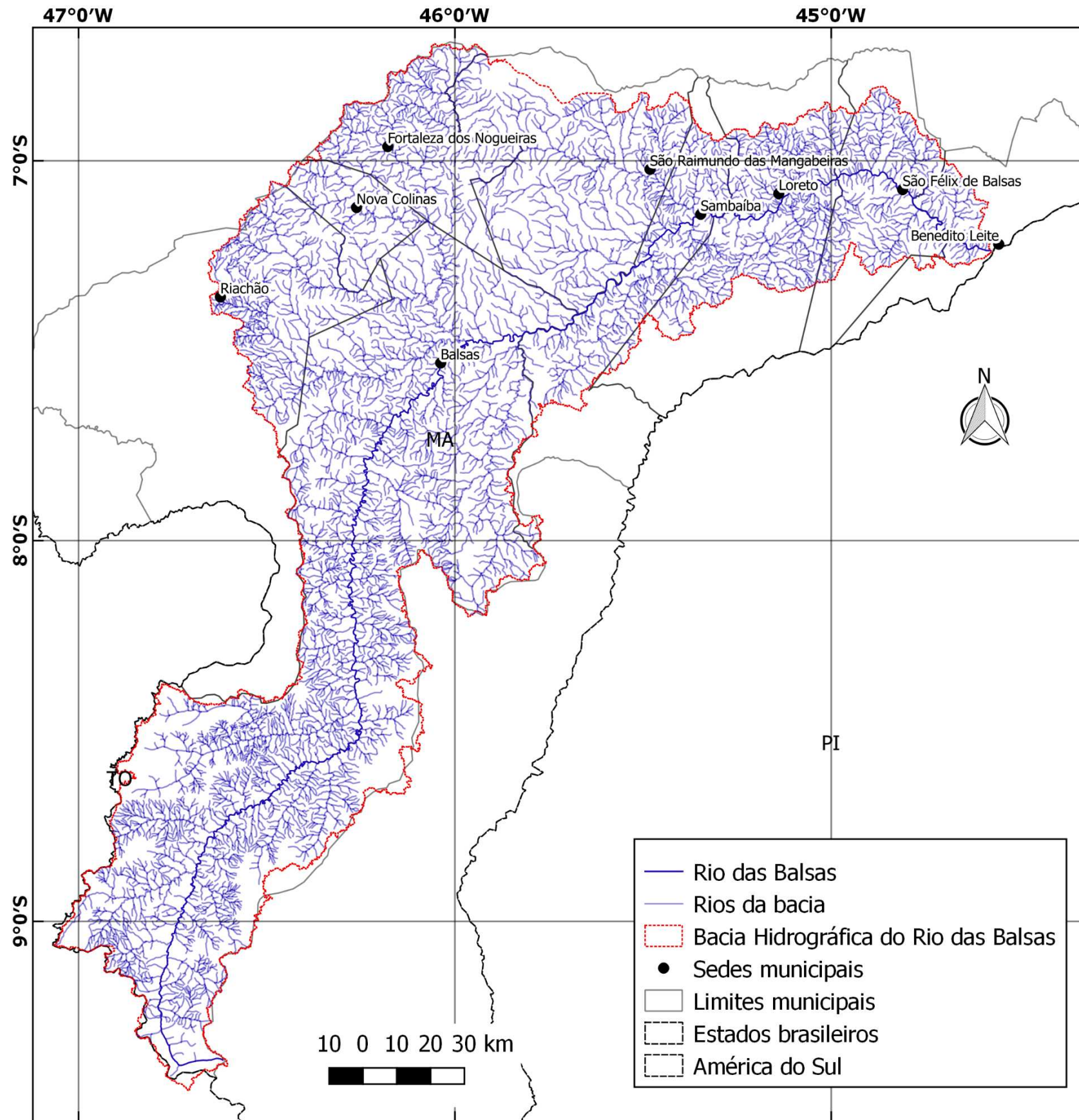
Vieira, C. E. D., Costa, P. G., Caldas, S. S., Tesser, M. E., Risso, W. E., Escarrone, A. L. V., ... & dos Reis Martinez, C. B. 2019. An integrated approach in subtropical agroecosystems: Active biomonitoring, environmental contaminants, bioaccumulation, and multiple biomarkers in fish. *Science of the Total Environment*, 666, 508-524.

Walling, D. E. (2013). The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *Journal of Soils and Sediments*, 13(10), 1658-1675.

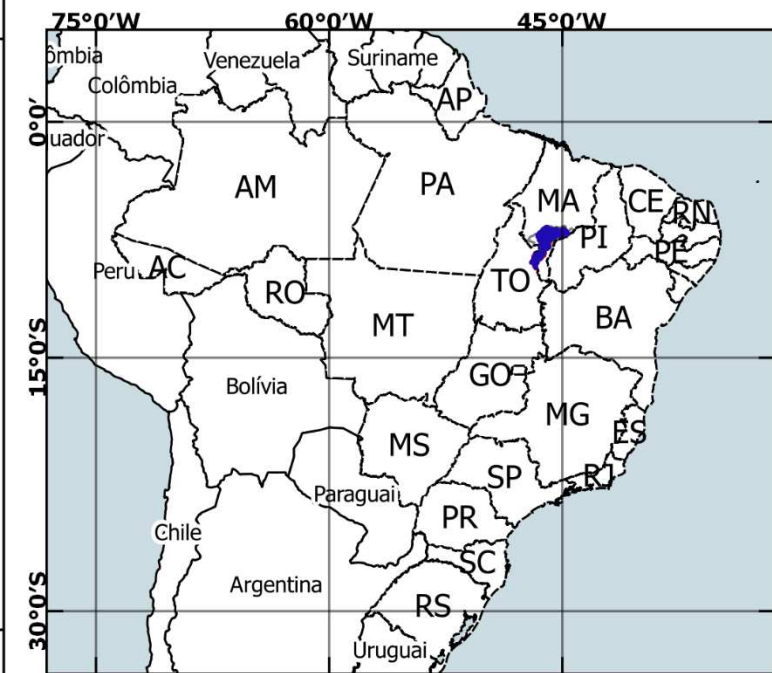
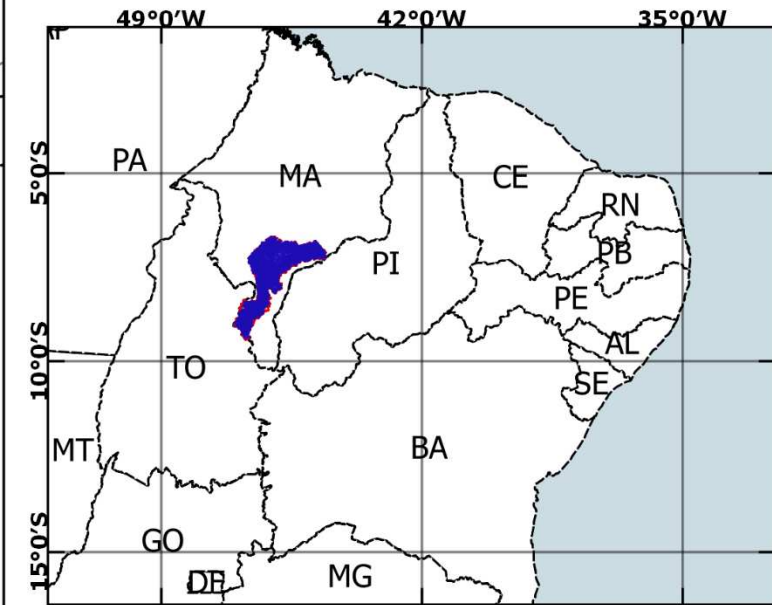
White, R. E. (2009). *Princípios e práticas da ciência do solo: o solo como um recurso natural*. Organização Andrei Editora.

Yi, S., Lai, Z., He, Z., Cheung, Y. M., & Liu, Y. (2017). Joint sparse principal component analysis. *Pattern Recognition*, 61, 524-536.

**APÊNDICE 1 – MAPA DE LOCALIAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO
RIO DAS BALSAS**



Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas



Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio das Balsas - Região Sul do Maranhão

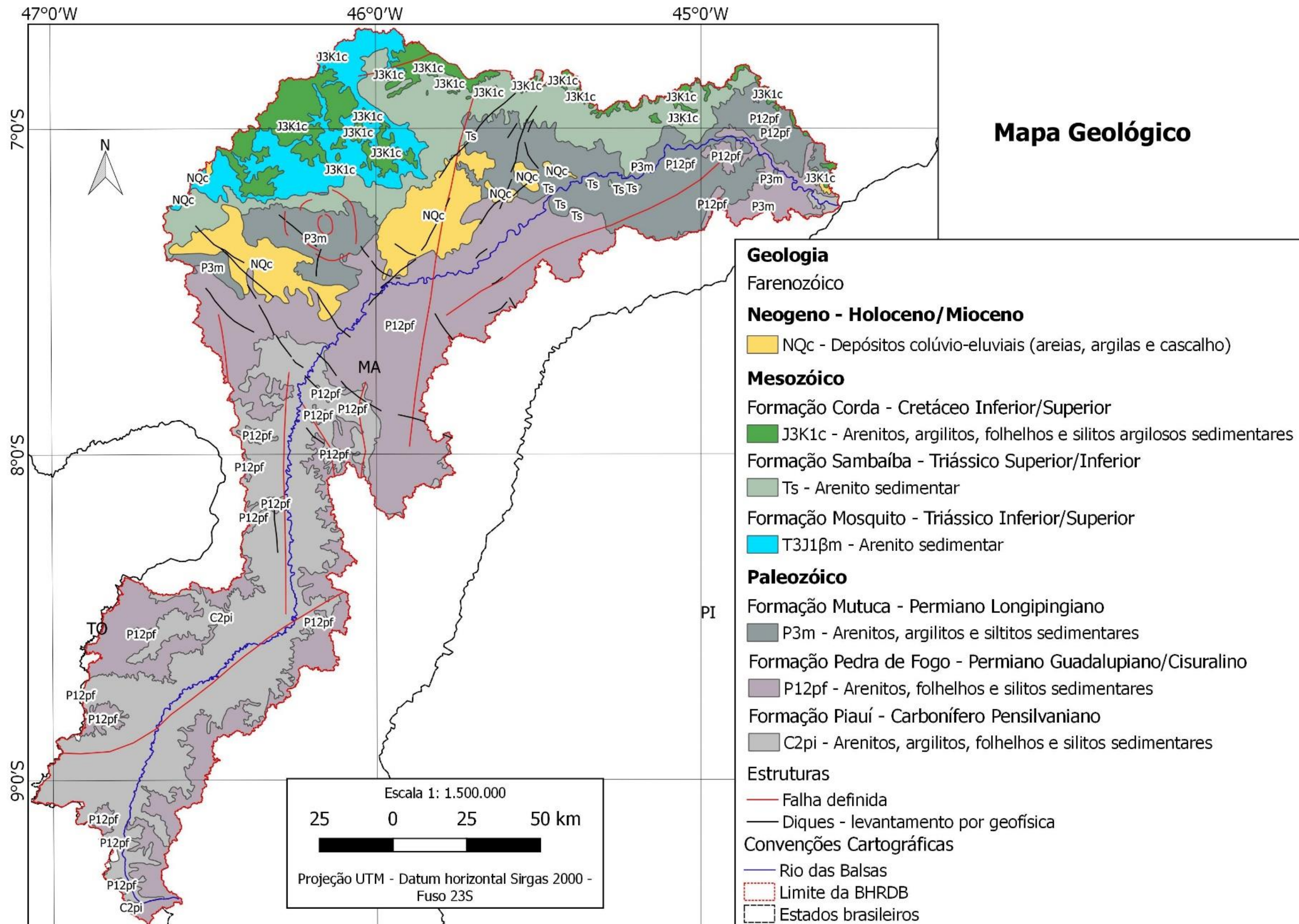
Projeção UTM (Universal Transversal Mercator)

Datum Horizontal: Sirgas 2000, Fuso 23S

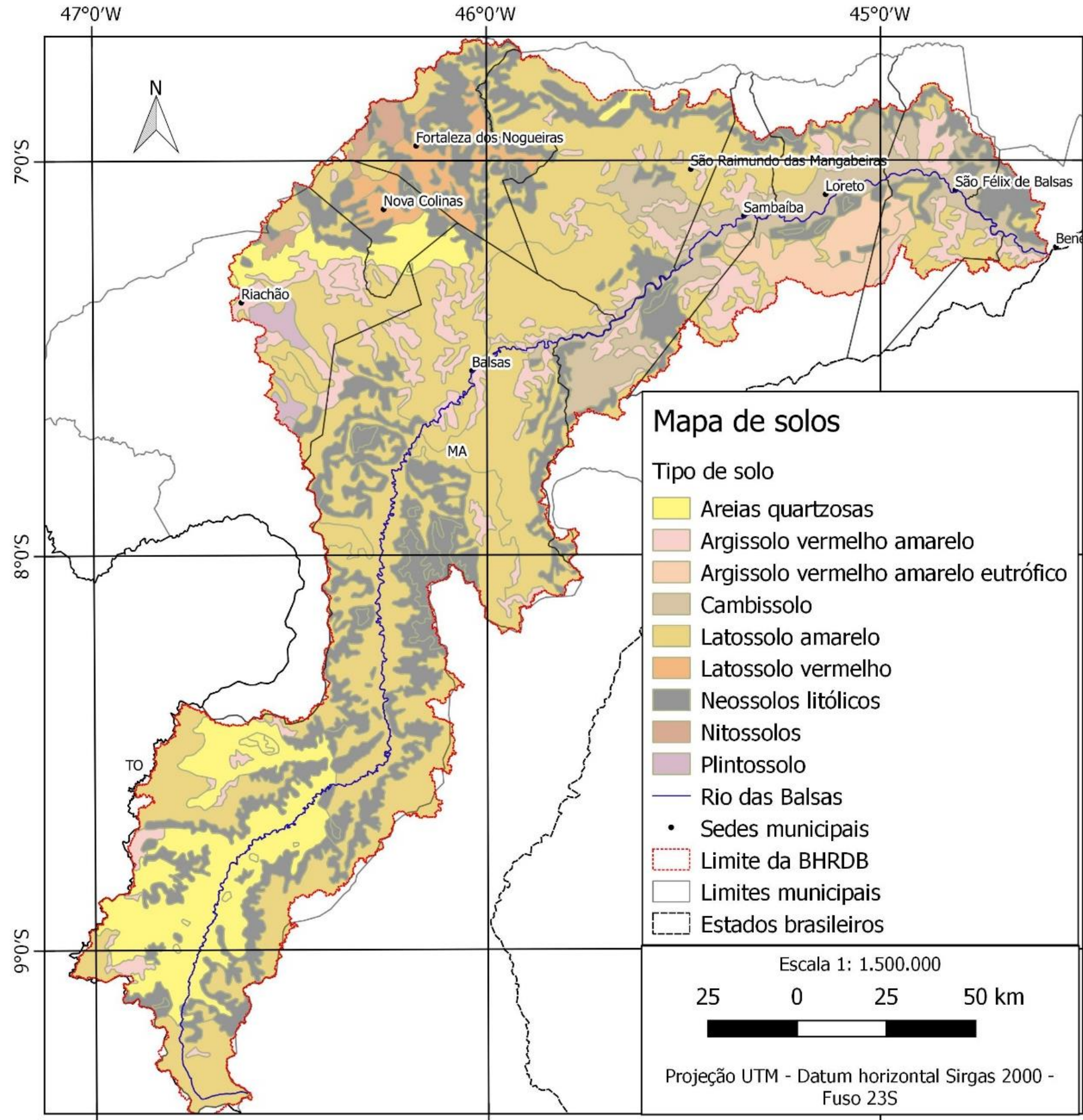
Escala: 1:1.500.000

Elaborado por Ana Paula de M. e S. Vaz

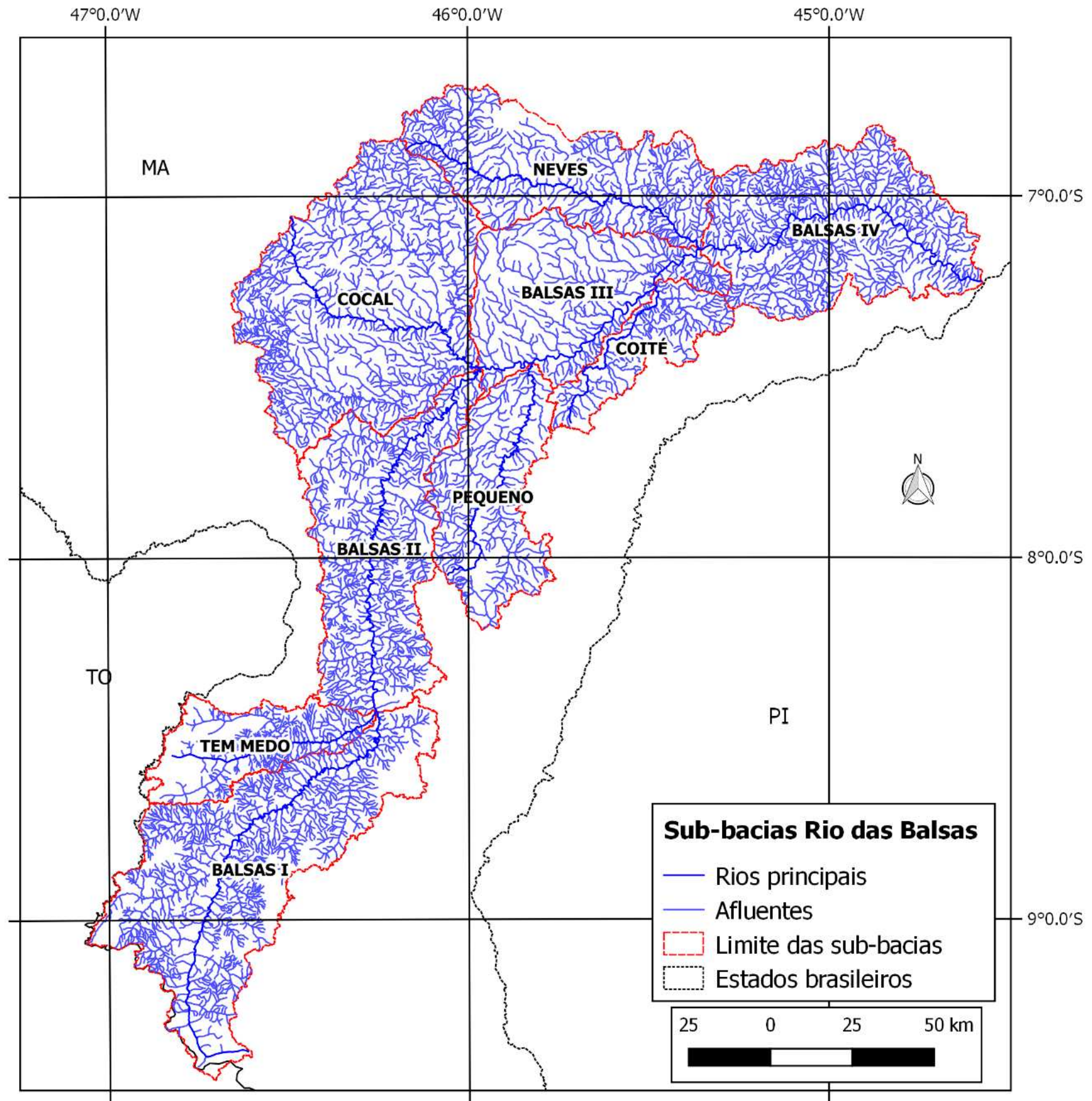
**APÊNDICE 2 – MAPA GEOLÓGICO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO
DAS BALSAS**



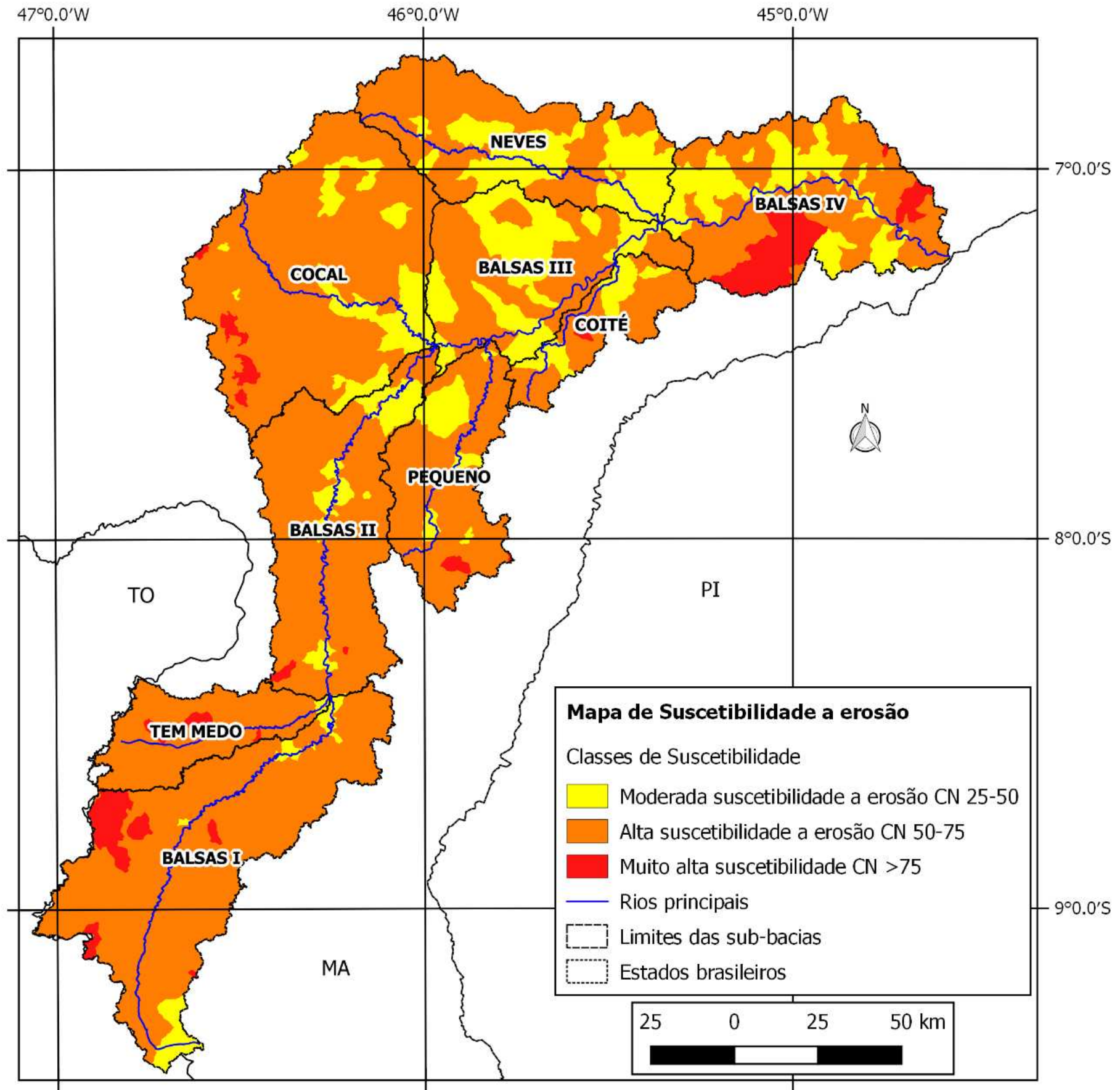
**APÊNDICE 3 – MAPA DE SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS
BALSAS**



APÊNDICE 4 – MAPA DAS SUB-BACIAS DO RIO DAS BALSAS



**APÊNDICE 6 – MAPA DE SUSCETIBILIDADE À EROSÃO DA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO DAS BALSAS**



ANEXO I CERRADO – APPENDIX: COLLECTION 5.0 VERSION 1



Cerrado - Appendix

Collection 5.0

Version 1

General coordinator

Ane A. Alencar

Team

Bárbara Zimbres

Camila Balzani Marques

Felipe E. B. Lenti

Joaquim J. S. P. Pereira

Julia Z. Shimbo

Luiz Felipe Morais Martenexen

Valderli J. Piontekowski

Vera L. S. Arruda

Wallace Vieira da Silva

1. Overview of the Cerrado classification

The classification strategy of the Cerrado biome within the MapBiomias project consisted of applying decision trees to generate annual maps of the predominant native vegetation (NV) types, which were distinguished in three classes: Forest, Savanna, and Grassland. The method used to generate these annual maps evolved over time, with significant improvements from the first MapBiomias Collection to the present.

The overall approach for the classification of the Cerrado native vegetation consisted of multiple steps: 1) defining the optimum period of the year to build annual Landsat mosaics that is most useful for our purpose; 2) defining a set of remote sensing metrics to be included as potential predictors (feature space); 3) generating reference training samples to calibrate the classification algorithm; 4) applying a post-classification treatment, which includes a series of filters (gap-fill, temporal, frequency, spatial, incidence) to generate a consistent time series and eliminate noise; and finally, 4) integrating the resulting maps with the other cross-cutting themes. A visual inspection and validation analysis of the results were then conducted to evaluate the results of the classification.

In the first two Collections, empirical decision trees were applied as the classification approach, with nodes defined based on expert knowledge of the spectral features of each class. Collection 1.0 covered the period of 2008 to 2015, and was published in 2016. Collections 2.0 and 2.3 covered the period of 2000 to 2016, and were published in 2018. The classification using Random Forest was implemented in Collection 2.3, and from this point onward, the empirical decision tree was used for the purpose of generating stable samples, which were classified as the same NV type over the considered period (2000–2016). These stable samples were used to train the Random Forest models for the classification of the entire time series. Collections 3.0 and 3.1 expanded the period covered to 1985–2017, which a methodological paper was published (Alencar et al. 2020). Collections 4.0 and 4.1 saw a significant improvement in mapping accuracy in comparison to the first collections, and no longer used empirical decision trees to generate training samples. In these two collections, training samples were collected based on the stable samples from the previous collection (3.1). To further minimize eventual bias in our training dataset, for Collection 5 we used reference maps (Collection 4.1) of remaining native vegetation to restrict the area inside which to collect training samples for NV classes.

The basic classification unit in the first four collections was a grid at the scale of 1:250.000, and the classification algorithm was run independently for each grid cell ($n=172$ tiles). These artificial classification units tend to produce inconsistencies in the contact lines between grids. For Collection 5.0, a new set of classification units were adopted, defined on the basis of regional variation of biophysical and land-use attributes. The Cerrado 19 ecoregions proposed by Sano et al. (2019) were further subdivided, considering Brazil major watersheds and the regional-scale spatial pattern of land-use/land-cover classes in Collection 3.1 (2017). A total of 38 final regions were defined this way to substitute the need for regular grids and to better compartmentalize the environmental heterogeneity typical of the Cerrado biome, which potentially affects the spectral signatures of NV, even within the

same NV class.

The general methodological scheme applied to the Cerrado NV classification in Collection 5.0 is presented below (Figure 1) . All the scripts to classify and post-process the Cerrado biome are available at: <https://github.com/mapbiomas-brazil/cerrado>.

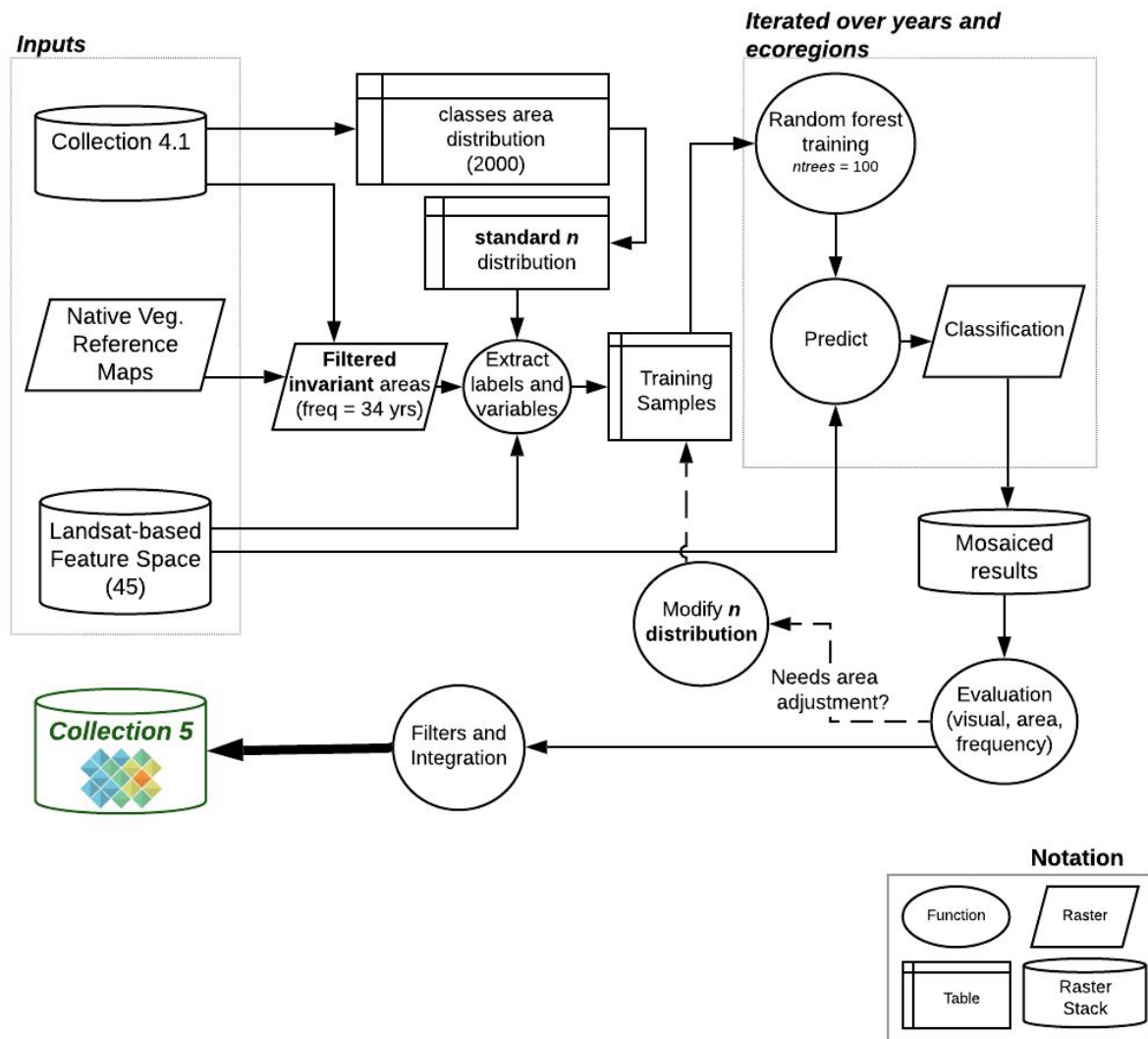


Figure 1. Overview of the method for classifying native vegetation in the Cerrado biome in MapBiomas collection 5.0.

2. Landsat image mosaics

The first step to classify the native vegetation (Forest, Savanna and Grassland) of Cerrado was to generate the mosaic of images that were used in the classification. The mosaic of images consists of a composition of the best pixels that are extracted from all the images available in a defined period within a year. Once the initial and final dates of this period were defined, the median of the images from that period was calculated, generating one median value per pixel. The aggregation of these composed pixels was conducted for

each year, producing the annual mosaicked images, which were then submitted to classification.

Several tests were conducted to define the optimum period of images to compose the annual mosaics. Due to the effect of seasonality on the Cerrado vegetation spectral response, compositions of images from the rainy and dry seasons were evaluated. The tests included classifying images from the end of the rainy season when the Cerrado vegetation is still vigorous, and there is a higher probability of getting images with lower cloud cover when compared to the peak of the rainy season. Tests were also done with a composition of images from the end of the dry season which includes the months between July and September. The tests demonstrated that the use of images from the rainy season only would result in an overall greener mosaic, and the chances of increasing commission errors in the classification of the Forest class were higher. On the other hand, if we selected images acquired in the last three months of the dry season only, the mosaic would result in a drier mosaic, underestimating forest cover mainly due to the lower ability for mapping deciduous forests (Figure 2).

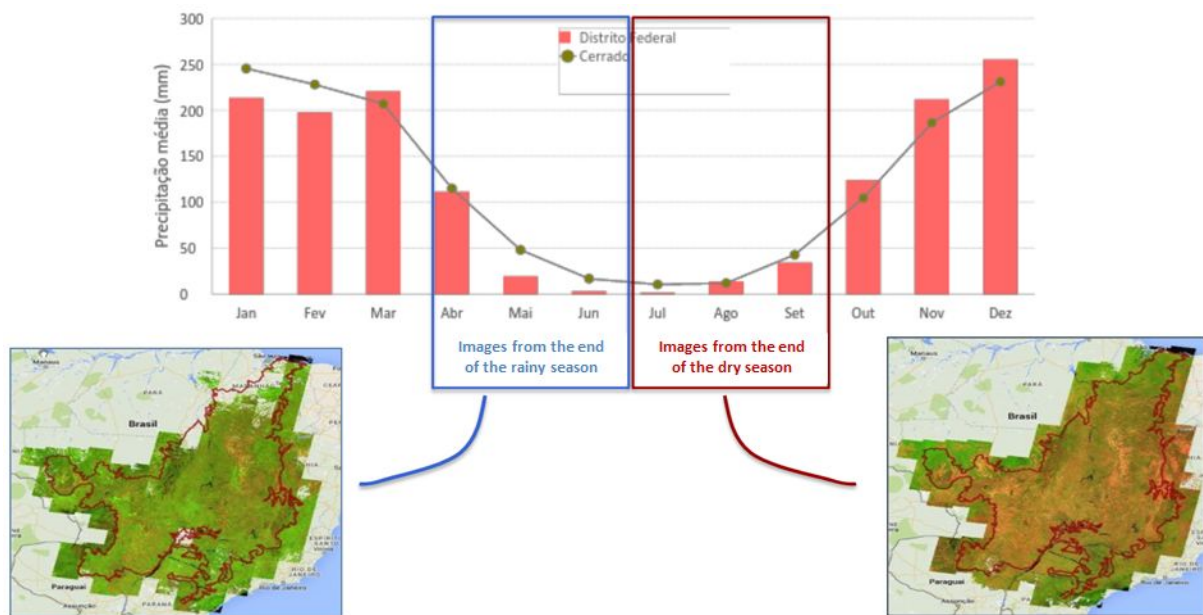


Figure 2. Pixel composite mosaics at the end of the rainy season and at the end of the dry season in the Cerrado biome.

Based on the tests described above, a large window was decided for the selection of the initial and final dates for the mosaic generation. These dates were individually selected for each of the 172 tiles and for each year. The criteria for the selection of these dates included the use of a maximum six month window between April and September (Figure 3). The median value of the pixels selected during this wide period was shown to better resolve the mapping issues which resulted from the narrow window tests. In fact, this strategy averaged the commission and omission errors between the narrow window tests. We ended

up with 35 mosaics (Figure 4), by adding one year (the mosaic of 2019) to Collection 4.1 Landsat image mosaics.

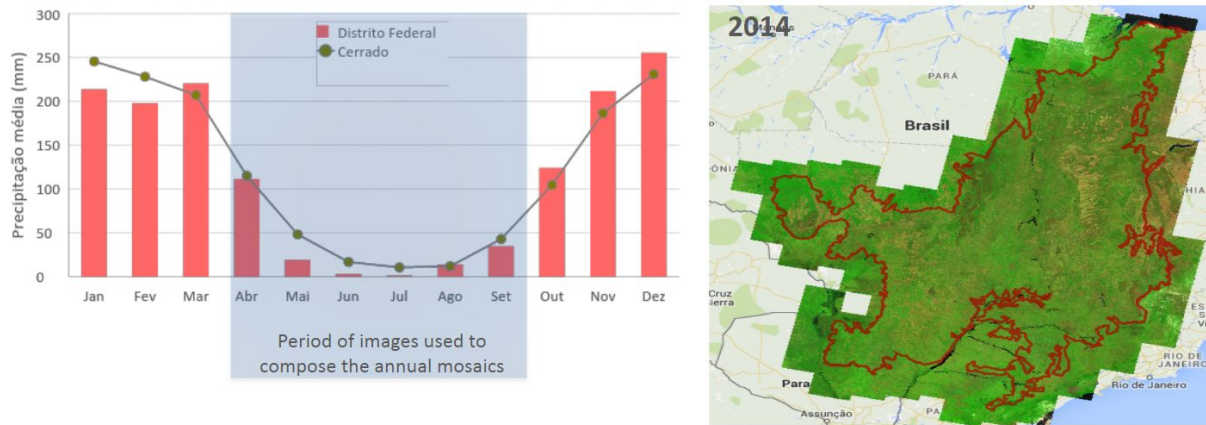


Figure 3. Window period used to define the final pixel composite mosaics used in the classification of MapBiomas Collection 5.0 in the Cerrado biome.

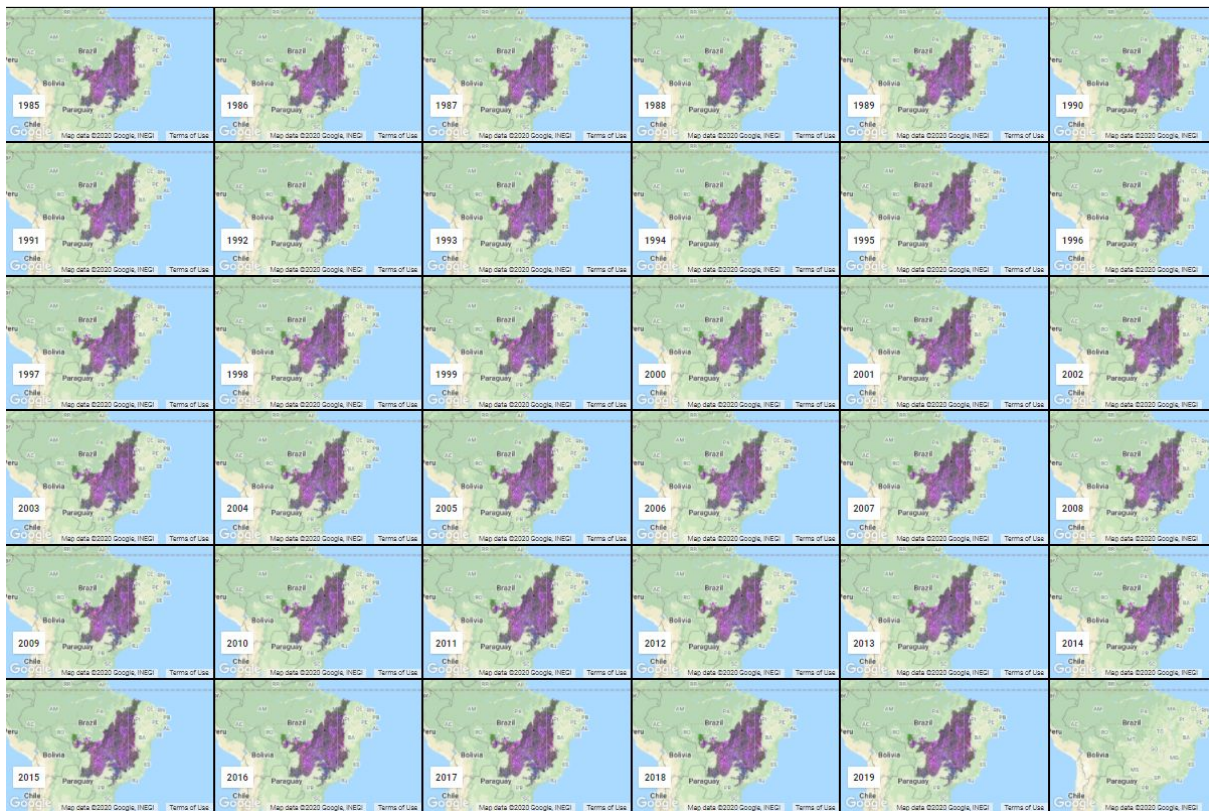


Figure 4. Annual Landsat image mosaics of the Cerrado biome from 1985 to 2019 in MapBiomas Collection 5.0.

3. Classification

Collection 5.0 was built using Random Forest models (one for each region and each year) calibrated with training samples collected based on areas with stable classification during the 34 years in Collection 4.1, and on reference maps for NV. Sample size was first









set to 7,000 per classification unit (region), and distributed among classes proportionally to each class area in Collection 4.1 (year 2000). The minimum number of samples was defined as 700, in order to provide sufficient samples for those classes comprising less than 10% of a given region. Preliminary versions revealed that this threshold was not suitable for the class “River, Lake and Ocean”, as it resulted in great commission errors for this class. Therefore, we defined a specific minimum number of samples for this class of 250.

Classifications were produced independently for each region and year, and the resulting time-series was post-processed using filters to enhance temporal and spatial coherence. Intermediate versions were evaluated based on visual inspection to identify regions presenting spatial discontinuities with neighbouring regions, or marked omission/commission errors for a given class. Those cases were reclassified considering a modified distribution of sample size per class, which was set by an interpreter to compensate for the proportional excess/lack of area of a given class in the evaluated version. Finally, maps representing cross-cutting themes were integrated with the final version of the Cerrado biome time-series to produce MapBiomias Collection 5.0.

3.1. Classification scheme

The classification of the Landsat mosaics for the Cerrado biome considered eight land use and land cover (LULC) classes in the MapBiomias Collection 5.0 legend (Table 1), which were later integrated with the cross-cutting theme classes as a subsequent step.

Table 1. Land cover and land use categories considered for digital classification of the Landsat mosaics for the Cerrado biome in MapBiomias Collection 5.0.

Legend class of Collection 5	Numeric ID	Color
1.1.1. Forest Formation	3	
1.1.2. Savanna Formation	4	
2.2. Grassland	12	
3.1 Pasture	15	
3.2 Agriculture	18	
4.4. Other Non-Vegetated Areas	25	
5.2 River, Lake and Ocean	33	
6. Not Observed	27	

The development of Collection 5.0 annual maps of the Cerrado biome, from 1985 to 2019, was conducted in the following steps:

- (1) Definition of stable areas considering the Collection 4.1 time series (1985 - 2018) and reference maps for NV. Urban area pixels were used as a proxy for collecting samples of the Non-Vegetated Area class;
- (2) Assessing area proportion of all classes in order to balance the sample set for each run of the classification model per region and per year;

(3) Training of each classifier (per region and per year) using balanced samples and the selected feature space. Minimum sample size per class was set to 700 (250 for “River, Lake and Ocean” class covering less than 10% of the region) and maximum sample size per class was set to 7000.

(4) Final classification (prediction) using Random Forest as implemented in the Google Earth Engine platform (ntrees = 100).

3.2. Feature space

The feature space used in the Cerrado biome in the Collection 5.0 was the same used in Collection 4.1. It was defined with a statistical approach by fitting several preliminary Random Forest classification models, each using a subset of 400 unique samples per class, and considering Landsat mosaics from five years (1989, 1994, 2007, 2011, and 2016). Variable importance for each case was evaluated in terms of mean decrease in accuracy when a given variable was absent in the model. We evaluated mean decrease in accuracy in general terms (global accuracy), and in specific terms (for each native vegetation class: Forest, Savanna and Grassland). The final feature space was selected among the 30 variables with the highest average importance for global accuracy, as well as the 30 top variables considering the accuracy of each of the above mentioned classes. As expected, these sets shared several variables, so that, according to these criteria, we ended up with 48 variables forming the feature space for the final training/classification (Table 2).

Table 2. Feature space subset considered in the classification of the Cerrado biome Landsat image mosaics in the MapBiomas Collection 5.0.

Variable	Description	Statistic	Temporal range	Script acronym
Green	Landsat band	minimum	year	min_green
Green	Landsat band	median	year	median_green
Green dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_green_dry
Red	Landsat band	minimum	year	min_red
Red	Landsat band	median	year	median_red
Red dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_red_dry
Red wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_red_wet
Near Infrared (NIR)	Landsat band	median	year	median_nir

Near Infrared (NIR)	Landsat band	minimum	year	min_nir
Near Infrared (NIR)	Landsat band	Standard deviation	year	stdDev_nir
Near Infrared (NIR) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_nir_dry
Near Infrared (NIR) wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_nir_wet
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1)	Landsat band	median	year	median_swir1
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_swir1_dry
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1) wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_swir1_wet
Shortwave Infrared 2 (SWIR 2)	Landsat band	median	year	median_swir2
Shortwave Infrared 2 (SWIR 2) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_swir2_dry
EVI2	Enhanced vegetation index 2	Standard deviation	year	stdDev_evi2
EVI2	Enhanced vegetation index 2	amplitude	year	amp_evi2
EVI2 dry season	Enhanced vegetation index 2	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_evi2_dry
EVI2 wet season	Enhanced vegetation index 2	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_evi2_wet
GV	Green vegetation fraction	Standard deviation	year	stdDev_gv
GV	Green vegetation fraction	amplitude	year	amp_gv
GVS	$GV / (100 - \text{shade})$	median	year	median_gvs
GVS dry season	$GV / (100 - \text{shade})$	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_gvs_dry
Shade	Shade fraction	median	year	median_shade
NDFI	Normalized Difference Fraction Index	median	year	median_ndfi

NDFI dry season	Normalized Difference Fraction Index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_ndfi_dry
NDFI wet season	Normalized Difference Fraction Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_ndfi_wet
NDFI	Normalized Difference Fraction Index	amplitude	year	amp_ndfi
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	median	year	median_ndvi
NDVI dry season	Normalized Difference Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_ndvi_dry
NDVI wet season	Normalized Difference Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_ndvi_wet
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	amplitude	year	amp_ndvi
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	Standard deviation	year	stdDev_ndvi
NDWI	Normalized Difference Water Index	median	year	median_ndwi
SAVI	Soil-adjusted vegetation index	Standard deviation	year	stdDev_savi
SAVI dry season	Soil-adjusted vegetation index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_savi_dry
SAVI wet season	Soil-adjusted vegetation index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_savi_wet
WEFI	Woodland ecosystem fraction index	standard deviation	year	stdDev_wefi
WEFI	Woodland ecosystem fraction index	amplitude	year	stdDev_wefi
WEFI wet season	Woodland ecosystem fraction index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_wefi_wet
GCVI	Green Chlorophyll Vegetation Index	median	year	median_gcvi
GCVI	Green Chlorophyll Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_gcvi_wet
Hall cover	Hall cover vegetation index	median	year	median_hallcover

PRI	Photochemical reflectance index	median	year	median_pri
PRI	Photochemical reflectance index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_pri_dry
Slope*	Terrain slope	identity	fixed	slope

3.3. Classification algorithm, training samples, and parameters

As mentioned before, a Random Forest classifier was trained for each region using 700 to 7000 samples per class. The actual sample size for each model (region/year) was a function of the distribution of class areas in each case. Samples for each class were randomly selected both from within the target region and from its adjacent regions (*i.e.* within a buffer of 15 km). All regions were then classified using 100 decision trees.

4. Post-classification

The pixel-based classification method and the fact that the algorithm was run for each year independently in a long temporal series, a series of post-classification spatial and temporal filters was applied to increase consistency and eliminate classification mistakes. The post-classification process included a gap-fill procedure, as well as temporal, spatial, frequency, and incidence filters, each presented below.

4.1. Temporal Gap Fill Filter

No-data values (gaps) produced by cloud covered (or cloud shadow) pixels in a given image, were filled by the temporally nearest future valid classification. If no future valid classification was available, then the no-data value was replaced by its previous valid classification. Therefore, gaps should only remain in the final classified map when a given pixel was consistently classified as no-data throughout the entire temporal series.

4.2. Temporal filter

The temporal filter uses the subsequent years to replace pixels that have invalid transitions in a given year. It follows sequential steps:

- 1) As a first step, the filter searches for any native vegetation class (Forest, Savanna, and Grassland) that was not classified as such in 1985, and was correctly classified in 1986 and 1987, and then corrects the 1985 value.
- 2) In the second step, the filter searches for pixel values that were not Pasture, Agriculture, or Other Non Vegetated Areas (classes representing anthropogenic use) in 2019, but were classified as such in 2017 and 2018. The value in 2019 is then corrected to match the previous years to avoid any regeneration detection in the last year (which can not be corroborated).
- 3) In the third step, the filter evaluates all pixels in a 3-year moving window to

correct any value that changes in the second year (midpoint of the window) but returns to the same class in the third year. This process is applied observing prevalence rules, in this order: Pasture (15), Agriculture (18), Other non Vegetated Areas (25), River, Lake and Ocean (33), Savanna (4), Rocky Outcrop (29), Grassland (12), Forest (3).

- 4) The last step is similar to the third process, but consists of a 4- and 5-year moving window that corrects all middle years running in the same order of class prevalence.

4.3. Frequency filter

The frequency filter was applied only on pixels that were classified as native vegetation (no conversion transitions) throughout the time series. If such a pixel was classified as the same class over more than 60% of the period, that class was assigned to that pixel over the whole period. The results of this frequency filter was a more stable classification of native vegetation classes. Another important result was the removal of noise in the first and last year of the classification, which can not be adequately assessed by the temporal filter.

4.4. Spatial filter

The spatial filter avoids misclassifications at the edge of pixel groups, and was built based on the "connectedPixelCount" function. Native to the GEE platform, this function locates connected components (neighbours) that share the same pixel value. Thus, only pixels that do not share connections to a predefined number of identical neighbours are considered isolated. At least six connected pixels are required to reach the minimum connection value. Consequently, the minimum mapping unit is directly affected by the spatial filter applied, and it was defined as six pixels (~0,5 ha).

4.5. Incidence filter

An incident filter was applied to remove pixels that changed too many times over the 35 years. All pixels that changed more than eight times, and were connected to less than 6 same-class pixels that also changed more than eight times, were replaced by the MODE value. This avoids spurious transitions at the border of the same-class pixel group.

Savanna Formation and Grassland pixels that changed more than ten times, and were connected to less than 66 pixels that also changed more than ten times, were classified as Other Non-Vegetated Areas (Class 25). Natural classes tend to be stable, and these areas that change too often are likely not native vegetation.

As a final rule, all forest pixels that changed more than eight times, and were connected to more than 66 pixels that also changed more than eight times, were also classified as Other Non-Vegetated Areas (Class 25). This rule aims to filter out areas of commercial tree plantations mapped as Forest Formation; as the growth period for *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. commercial forest stands is approximately seven to eight years.

4.6. Integration with cross-cutting themes

The cross-cutting themes and the biomes' classified maps were integrated for each of the 35 years in the period 1985-2019. This integration was guided by a set of specific hierarchical prevalence rules (Table 3). A final land cover and land use map of the MapBiomass project Collection 5.0 is the output of this last step. An exception to the prevalence rules in the case of the Cerrado was that the Pasture class had prevalence over Grassland, except within Conservation Units.

Table 3. Prevalence rules for combining the output of the Cerrado classification with the cross-cutting themes in Collection 5.0.

Collection 5.0	Prevalence Rule
4.3. Mining	1
4.1. Beach and Dune	2
1.1.3. Mangrove	3
5.2. Aquaculture	4
2.3. Salt flat	5
4.2. Urban Infrastructure	6
1.2. Forest Plantation	7
3.2.1.2. Sugar Cane	8
3.2.1.1. Soybean	9
3.2.1.3. Other annual crops	10
3.2.2. Perennial Crop	11
3.2.1. Annual Crop	12
3.1. Pasture	14
4.4. Other non Vegetated Area	15
5.1. River, Lake and Ocean	16
1.1.1. Forest Formation	17
1.1.2. Savanna Formation	18
2.2. Grassland	20
6. Not Observed	18

5. Validation

Accuracy analysis was performed based on the dataset produced by LAPIG comprising about 25k reference sample-pixels for the Cerrado. One of the classes of the MapBiomas legend was assigned to each sample in each year (1985 - 2019) by an interpreter trained by experts in Cerrado vegetation (for details on the sampling design please consult the ATBD and Accuracy Methodological Report). Global and per class accuracy, omission and commission errors, as well as quantity and allocation disagreements were calculated based on the confusion matrix that confronts the reference dataset to sample-pixels from the integrated (public) version of Collection 5.

Global accuracy (considering all years) was 83.8%, 81.6% and 74.8% in levels 1, 2 and 3 of the legend, respectively. Allocation disagreement ranged from 11.3% to 18.7% across levels while quantity disagreement range was 4.9% - 6.5%. Across levels, accuracy metrics were slightly higher than Collection 4.1, with improvements in terms of reduced omission of Savanna Formation and River, Lake and Ocean (Figure 5) and reduced commission of Grassland (Figure 6).

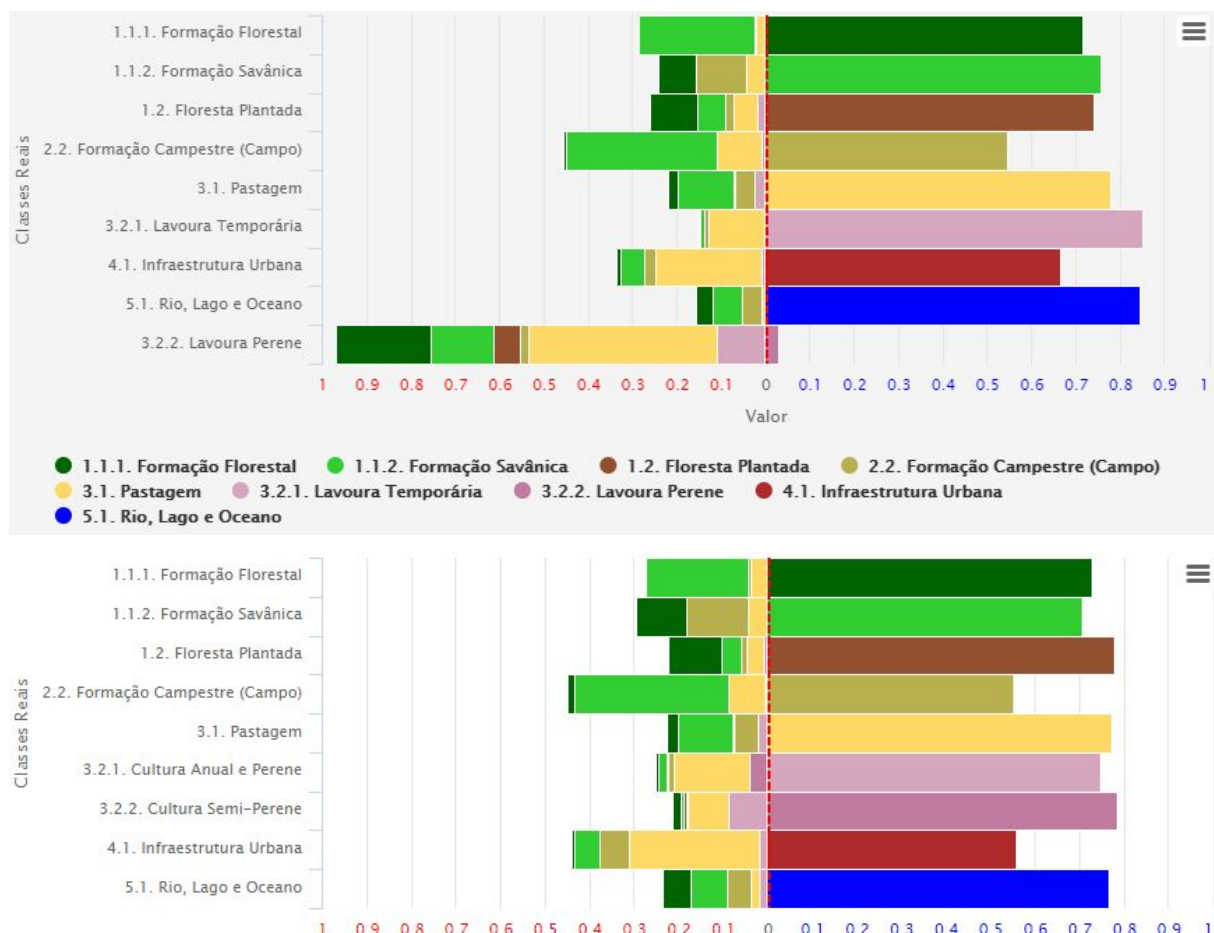


Figure 5. Omission error per class at the third level of the legend, for Collection 5 (top) and Collection 4.1 (bottom). Bars length from the red dashed line represent either error (to the

left, red values) or precision (to the right, blue values) as a percentage of class area in the reference dataset (sample-based). Colors mainly represent the proportion of each committed class (left).

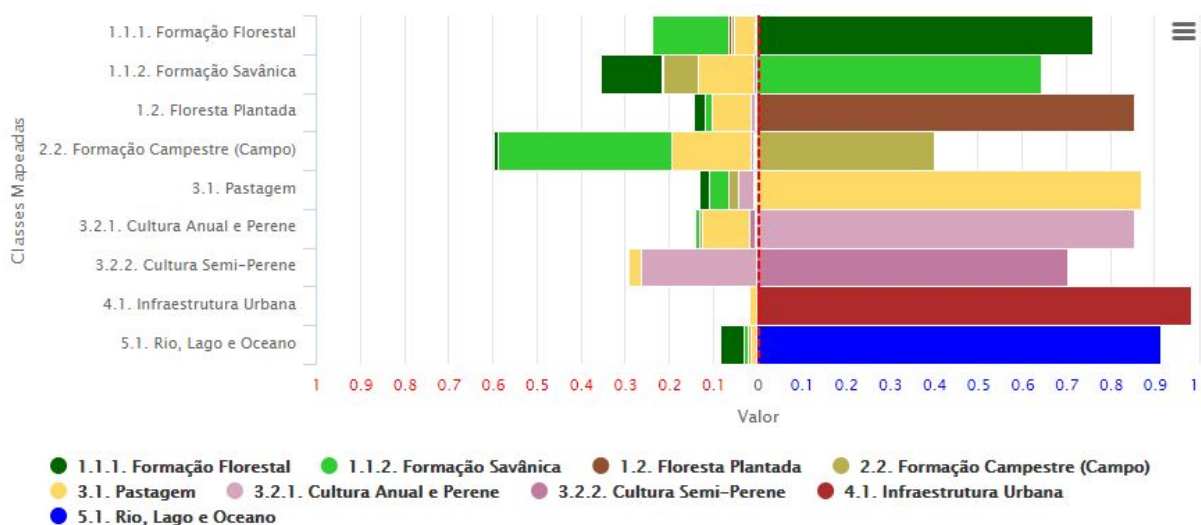
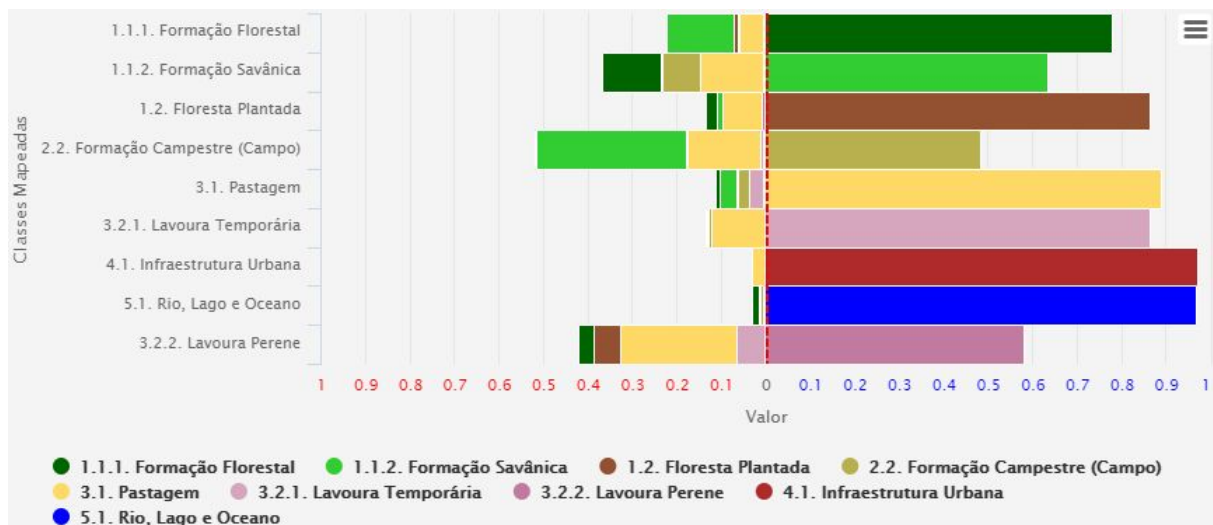


Figure 6. Commission error per class at the third level of the legend, for Collection 5 (top) and Collection 4.1 (bottom). Bars length from the red dashed line represent either error (to the left, red values) or precision (to the right, blue values) as a percentage of class area (pixel count). Colors mainly represent the proportion of each committed class (left).

6. References

Alencar, A., Z. Shimbo, J., Lenti, F., Balzani Marques, C., Zimbres, B., Rosa, M., Arruda, V., Castro, I., Fernandes Márcico Ribeiro, J. P., Varela, V., Alencar, I., Piontekowski, V., Ribeiro, V., M. C. Bustamante, M., Eyji Sano, E., & Barroso, M. 2020. Mapping Three Decades of Changes in the Brazilian Savanna Native Vegetation Using Landsat Data Processed in the

Google Earth Engine Platform. Remote Sensing, 12(6), 924.
<https://doi.org/10.3390/rs12060924>.

Sano, E. E., Rodrigues, A. A., Martins, E. S., Bettioli, G. M., Bustamante, M. M. C., Bezerra, A. S., Couto, A. F., Vasconcelos, V., Schüler, J., & Bolfe, E. L. 2019. Cerrado Ecoregions : A spatial framework to assess and prioritize Brazilian savanna environmental diversity for conservation. *Journal of Environmental Management*, 232(July 2018), 818–828.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.108>



Cerrado - Appendix

Collection 5.0

Version 1

General coordinator

Ane A. Alencar

Team

Bárbara Zimbres

Camila Balzani Marques

Felipe E. B. Lenti

Joaquim J. S. P. Pereira

Julia Z. Shimbo

Luiz Felipe Morais Martenexen

Valderli J. Piontekowski

Vera L. S. Arruda

Wallace Vieira da Silva

1. Overview of the Cerrado classification

The classification strategy of the Cerrado biome within the MapBiomias project consisted of applying decision trees to generate annual maps of the predominant native vegetation (NV) types, which were distinguished in three classes: Forest, Savanna, and Grassland. The method used to generate these annual maps evolved over time, with significant improvements from the first MapBiomias Collection to the present.

The overall approach for the classification of the Cerrado native vegetation consisted of multiple steps: 1) defining the optimum period of the year to build annual Landsat mosaics that is most useful for our purpose; 2) defining a set of remote sensing metrics to be included as potential predictors (feature space); 3) generating reference training samples to calibrate the classification algorithm; 4) applying a post-classification treatment, which includes a series of filters (gap-fill, temporal, frequency, spatial, incidence) to generate a consistent time series and eliminate noise; and finally, 4) integrating the resulting maps with the other cross-cutting themes. A visual inspection and validation analysis of the results were then conducted to evaluate the results of the classification.

In the first two Collections, empirical decision trees were applied as the classification approach, with nodes defined based on expert knowledge of the spectral features of each class. Collection 1.0 covered the period of 2008 to 2015, and was published in 2016. Collections 2.0 and 2.3 covered the period of 2000 to 2016, and were published in 2018. The classification using Random Forest was implemented in Collection 2.3, and from this point onward, the empirical decision tree was used for the purpose of generating stable samples, which were classified as the same NV type over the considered period (2000–2016). These stable samples were used to train the Random Forest models for the classification of the entire time series. Collections 3.0 and 3.1 expanded the period covered to 1985–2017, which a methodological paper was published (Alencar et al. 2020). Collections 4.0 and 4.1 saw a significant improvement in mapping accuracy in comparison to the first collections, and no longer used empirical decision trees to generate training samples. In these two collections, training samples were collected based on the stable samples from the previous collection (3.1). To further minimize eventual bias in our training dataset, for Collection 5 we used reference maps (Collection 4.1) of remaining native vegetation to restrict the area inside which to collect training samples for NV classes.

The basic classification unit in the first four collections was a grid at the scale of 1:250.000, and the classification algorithm was run independently for each grid cell ($n=172$ tiles). These artificial classification units tend to produce inconsistencies in the contact lines between grids. For Collection 5.0, a new set of classification units were adopted, defined on the basis of regional variation of biophysical and land-use attributes. The Cerrado 19 ecoregions proposed by Sano et al. (2019) were further subdivided, considering Brazil major watersheds and the regional-scale spatial pattern of land-use/land-cover classes in Collection 3.1 (2017). A total of 38 final regions were defined this way to substitute the need for regular grids and to better compartmentalize the environmental heterogeneity typical of the Cerrado biome, which potentially affects the spectral signatures of NV, even within the

same NV class.

The general methodological scheme applied to the Cerrado NV classification in Collection 5.0 is presented below (Figure 1) . All the scripts to classify and post-process the Cerrado biome are available at: <https://github.com/mapbiomas-brazil/cerrado>.

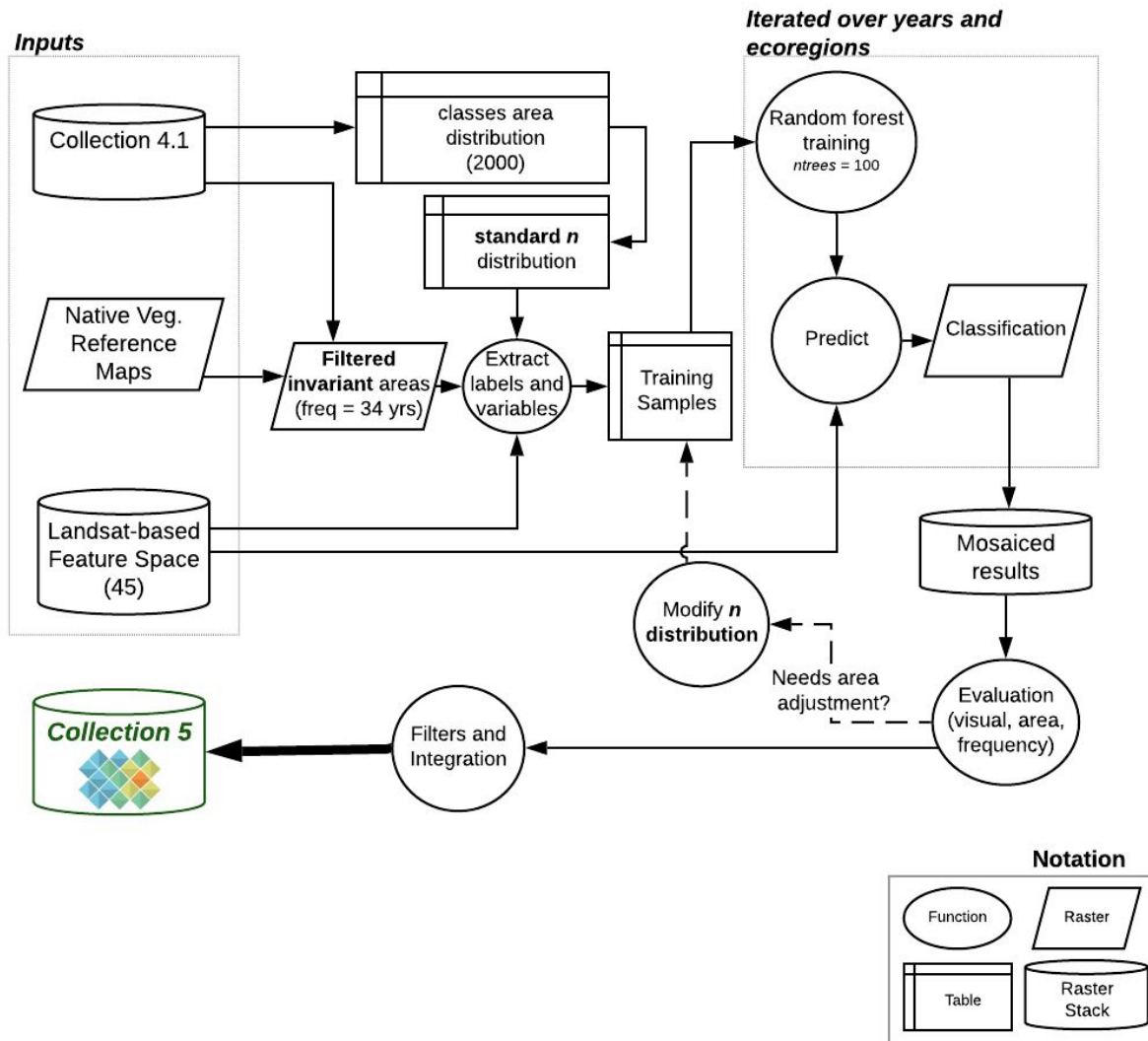


Figure 1. Overview of the method for classifying native vegetation in the Cerrado biome in MapBiomas collection 5.0.

2. Landsat image mosaics

The first step to classify the native vegetation (Forest, Savanna and Grassland) of Cerrado was to generate the mosaic of images that were used in the classification. The mosaic of images consists of a composition of the best pixels that are extracted from all the images available in a defined period within a year. Once the initial and final dates of this period were defined, the median of the images from that period was calculated, generating one median value per pixel. The aggregation of these composed pixels was conducted for

each year, producing the annual mosaicked images, which were then submitted to classification.

Several tests were conducted to define the optimum period of images to compose the annual mosaics. Due to the effect of seasonality on the Cerrado vegetation spectral response, compositions of images from the rainy and dry seasons were evaluated. The tests included classifying images from the end of the rainy season when the Cerrado vegetation is still vigorous, and there is a higher probability of getting images with lower cloud cover when compared to the peak of the rainy season. Tests were also done with a composition of images from the end of the dry season which includes the months between July and September. The tests demonstrated that the use of images from the rainy season only would result in an overall greener mosaic, and the chances of increasing commission errors in the classification of the Forest class were higher. On the other hand, if we selected images acquired in the last three months of the dry season only, the mosaic would result in a drier mosaic, underestimating forest cover mainly due to the lower ability for mapping deciduous forests (Figure 2).

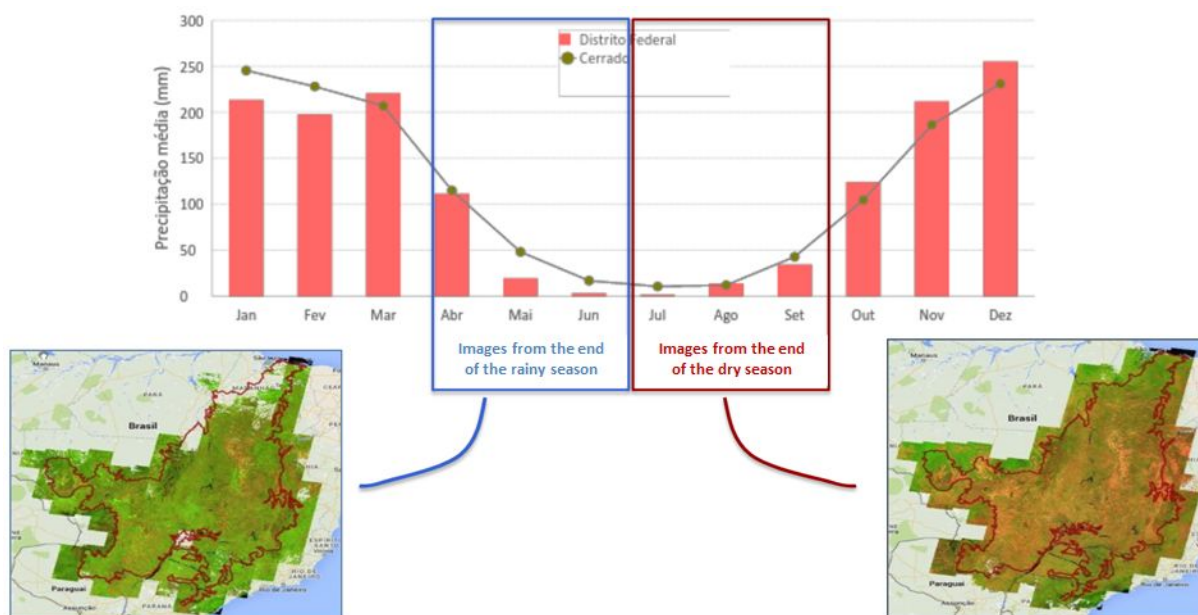


Figure 2. Pixel composite mosaics at the end of the rainy season and at the end of the dry season in the Cerrado biome.

Based on the tests described above, a large window was decided for the selection of the initial and final dates for the mosaic generation. These dates were individually selected for each of the 172 tiles and for each year. The criteria for the selection of these dates included the use of a maximum six month window between April and September (Figure 3). The median value of the pixels selected during this wide period was shown to better resolve the mapping issues which resulted from the narrow window tests. In fact, this strategy averaged the commission and omission errors between the narrow window tests. We ended

up with 35 mosaics (Figure 4), by adding one year (the mosaic of 2019) to Collection 4.1 Landsat image mosaics.

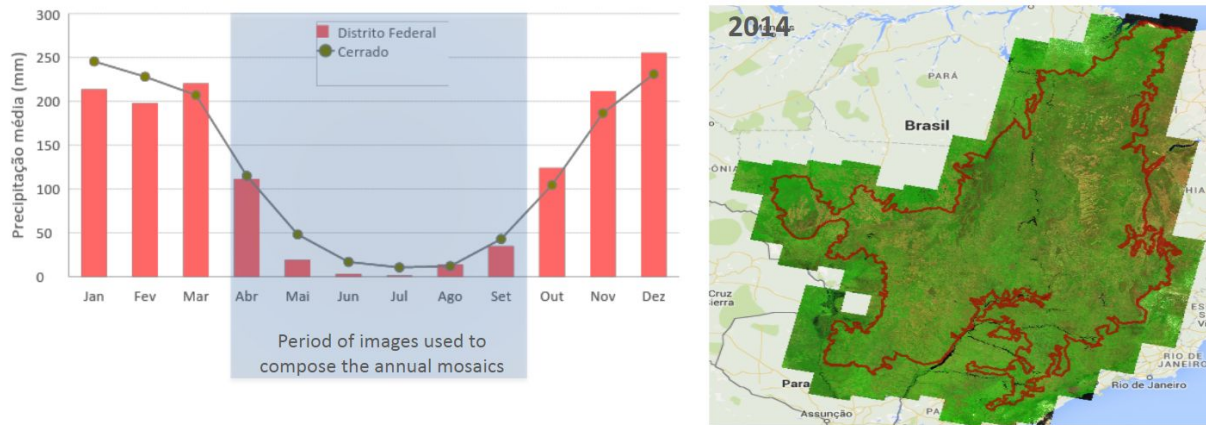


Figure 3. Window period used to define the final pixel composite mosaics used in the classification of MapBiomas Collection 5.0 in the Cerrado biome.

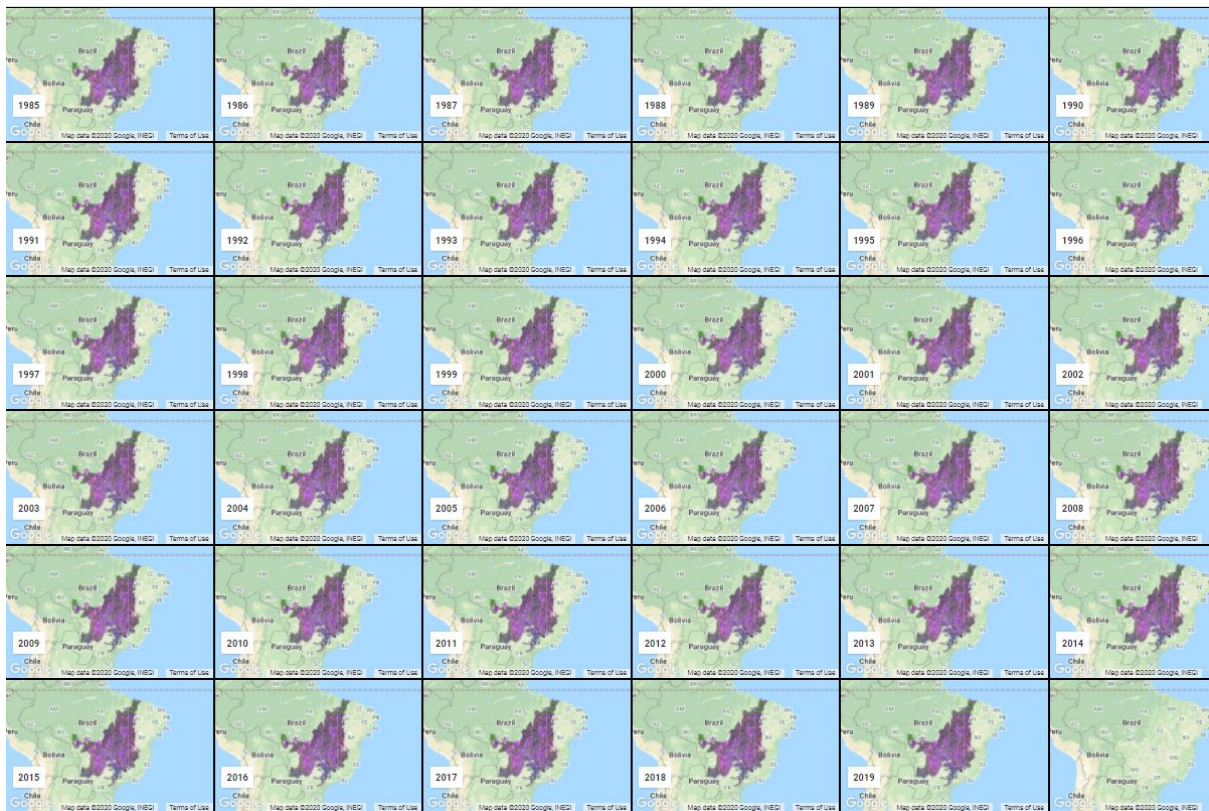


Figure 4. Annual Landsat image mosaics of the Cerrado biome from 1985 to 2019 in MapBiomas Collection 5.0.

3. Classification

Collection 5.0 was built using Random Forest models (one for each region and each year) calibrated with training samples collected based on areas with stable classification during the 34 years in Collection 4.1, and on reference maps for NV. Sample size was first









set to 7,000 per classification unit (region), and distributed among classes proportionally to each class area in Collection 4.1 (year 2000). The minimum number of samples was defined as 700, in order to provide sufficient samples for those classes comprising less than 10% of a given region. Preliminary versions revealed that this threshold was not suitable for the class “River, Lake and Ocean”, as it resulted in great commission errors for this class. Therefore, we defined a specific minimum number of samples for this class of 250.

Classifications were produced independently for each region and year, and the resulting time-series was post-processed using filters to enhance temporal and spatial coherence. Intermediate versions were evaluated based on visual inspection to identify regions presenting spatial discontinuities with neighbouring regions, or marked omission/commission errors for a given class. Those cases were reclassified considering a modified distribution of sample size per class, which was set by an interpreter to compensate for the proportional excess/lack of area of a given class in the evaluated version. Finally, maps representing cross-cutting themes were integrated with the final version of the Cerrado biome time-series to produce MapBiomias Collection 5.0.

3.1. Classification scheme

The classification of the Landsat mosaics for the Cerrado biome considered eight land use and land cover (LULC) classes in the MapBiomias Collection 5.0 legend (Table 1), which were later integrated with the cross-cutting theme classes as a subsequent step.

Table 1. Land cover and land use categories considered for digital classification of the Landsat mosaics for the Cerrado biome in MapBiomias Collection 5.0.

Legend class of Collection 5	Numeric ID	Color
1.1.1. Forest Formation	3	
1.1.2. Savanna Formation	4	
2.2. Grassland	12	
3.1 Pasture	15	
3.2 Agriculture	18	
4.4. Other Non-Vegetated Areas	25	
5.2 River, Lake and Ocean	33	
6. Not Observed	27	

The development of Collection 5.0 annual maps of the Cerrado biome, from 1985 to 2019, was conducted in the following steps:

- (1) Definition of stable areas considering the Collection 4.1 time series (1985 - 2018) and reference maps for NV. Urban area pixels were used as a proxy for collecting samples of the Non-Vegetated Area class;
- (2) Assessing area proportion of all classes in order to balance the sample set for each run of the classification model per region and per year;

(3) Training of each classifier (per region and per year) using balanced samples and the selected feature space. Minimum sample size per class was set to 700 (250 for “River, Lake and Ocean” class covering less than 10% of the region) and maximum sample size per class was set to 7000.

(4) Final classification (prediction) using Random Forest as implemented in the Google Earth Engine platform (ntrees = 100).

3.2. Feature space

The feature space used in the Cerrado biome in the Collection 5.0 was the same used in Collection 4.1. It was defined with a statistical approach by fitting several preliminary Random Forest classification models, each using a subset of 400 unique samples per class, and considering Landsat mosaics from five years (1989, 1994, 2007, 2011, and 2016). Variable importance for each case was evaluated in terms of mean decrease in accuracy when a given variable was absent in the model. We evaluated mean decrease in accuracy in general terms (global accuracy), and in specific terms (for each native vegetation class: Forest, Savanna and Grassland). The final feature space was selected among the 30 variables with the highest average importance for global accuracy, as well as the 30 top variables considering the accuracy of each of the above mentioned classes. As expected, these sets shared several variables, so that, according to these criteria, we ended up with 48 variables forming the feature space for the final training/classification (Table 2).

Table 2. Feature space subset considered in the classification of the Cerrado biome Landsat image mosaics in the MapBiomas Collection 5.0.

Variable	Description	Statistic	Temporal range	Script acronym
Green	Landsat band	minimum	year	min_green
Green	Landsat band	median	year	median_green
Green dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_green_dry
Red	Landsat band	minimum	year	min_red
Red	Landsat band	median	year	median_red
Red dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_red_dry
Red wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_red_wet
Near Infrared (NIR)	Landsat band	median	year	median_nir

Near Infrared (NIR)	Landsat band	minimum	year	min_nir
Near Infrared (NIR)	Landsat band	Standard deviation	year	stdDev_nir
Near Infrared (NIR) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_nir_dry
Near Infrared (NIR) wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_nir_wet
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1)	Landsat band	median	year	median_swir1
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_swir1_dry
Shortwave Infrared 1 (SWIR 1) wet season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_swir1_wet
Shortwave Infrared 2 (SWIR 2)	Landsat band	median	year	median_swir2
Shortwave Infrared 2 (SWIR 2) dry season	Landsat band	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_swir2_dry
EVI2	Enhanced vegetation index 2	Standard deviation	year	stdDev_evi2
EVI2	Enhanced vegetation index 2	amplitude	year	amp_evi2
EVI2 dry season	Enhanced vegetation index 2	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_evi2_dry
EVI2 wet season	Enhanced vegetation index 2	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_evi2_wet
GV	Green vegetation fraction	Standard deviation	year	stdDev_gv
GV	Green vegetation fraction	amplitude	year	amp_gv
GVS	$GV / (100 - \text{shade})$	median	year	median_gvs
GVS dry season	$GV / (100 - \text{shade})$	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_gvs_dry
Shade	Shade fraction	median	year	median_shade
NDFI	Normalized Difference Fraction Index	median	year	median_ndfi

NDFI dry season	Normalized Difference Fraction Index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_ndfi_dry
NDFI wet season	Normalized Difference Fraction Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_ndfi_wet
NDFI	Normalized Difference Fraction Index	amplitude	year	amp_ndfi
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	median	year	median_ndvi
NDVI dry season	Normalized Difference Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_ndvi_dry
NDVI wet season	Normalized Difference Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_ndvi_wet
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	amplitude	year	amp_ndvi
NDVI	Normalized Difference Vegetation Index	Standard deviation	year	stdDev_ndvi
NDWI	Normalized Difference Water Index	median	year	median_ndwi
SAVI	Soil-adjusted vegetation index	Standard deviation	year	stdDev_savi
SAVI dry season	Soil-adjusted vegetation index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_savi_dry
SAVI wet season	Soil-adjusted vegetation index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_savi_wet
WEFI	Woodland ecosystem fraction index	standard deviation	year	stdDev_wefi
WEFI	Woodland ecosystem fraction index	amplitude	year	stdDev_wefi
WEFI wet season	Woodland ecosystem fraction index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_wefi_wet
GCVI	Green Chlorophyll Vegetation Index	median	year	median_gcvi
GCVI	Green Chlorophyll Vegetation Index	median	seasonal ; NDVI above first quartile	median_gcvi_wet
Hall cover	Hall cover vegetation index	median	year	median_hallcover

PRI	Photochemical reflectance index	median	year	median_pri
PRI	Photochemical reflectance index	median	seasonal ; NDVI below first quartile	median_pri_dry
Slope*	Terrain slope	identity	fixed	slope

3.3. Classification algorithm, training samples, and parameters

As mentioned before, a Random Forest classifier was trained for each region using 700 to 7000 samples per class. The actual sample size for each model (region/year) was a function of the distribution of class areas in each case. Samples for each class were randomly selected both from within the target region and from its adjacent regions (*i.e.* within a buffer of 15 km). All regions were then classified using 100 decision trees.

4. Post-classification

The pixel-based classification method and the fact that the algorithm was run for each year independently in a long temporal series, a series of post-classification spatial and temporal filters was applied to increase consistency and eliminate classification mistakes. The post-classification process included a gap-fill procedure, as well as temporal, spatial, frequency, and incidence filters, each presented below.

4.1. Temporal Gap Fill Filter

No-data values (gaps) produced by cloud covered (or cloud shadow) pixels in a given image, were filled by the temporally nearest future valid classification. If no future valid classification was available, then the no-data value was replaced by its previous valid classification. Therefore, gaps should only remain in the final classified map when a given pixel was consistently classified as no-data throughout the entire temporal series.

4.2. Temporal filter

The temporal filter uses the subsequent years to replace pixels that have invalid transitions in a given year. It follows sequential steps:

- 1) As a first step, the filter searches for any native vegetation class (Forest, Savanna, and Grassland) that was not classified as such in 1985, and was correctly classified in 1986 and 1987, and then corrects the 1985 value.
- 2) In the second step, the filter searches for pixel values that were not Pasture, Agriculture, or Other Non Vegetated Areas (classes representing anthropogenic use) in 2019, but were classified as such in 2017 and 2018. The value in 2019 is then corrected to match the previous years to avoid any regeneration detection in the last year (which can not be corroborated).
- 3) In the third step, the filter evaluates all pixels in a 3-year moving window to

correct any value that changes in the second year (midpoint of the window) but returns to the same class in the third year. This process is applied observing prevalence rules, in this order: Pasture (15), Agriculture (18), Other non Vegetated Areas (25), River, Lake and Ocean (33), Savanna (4), Rocky Outcrop (29), Grassland (12), Forest (3).

- 4) The last step is similar to the third process, but consists of a 4- and 5-year moving window that corrects all middle years running in the same order of class prevalence.

4.3. Frequency filter

The frequency filter was applied only on pixels that were classified as native vegetation (no conversion transitions) throughout the time series. If such a pixel was classified as the same class over more than 60% of the period, that class was assigned to that pixel over the whole period. The results of this frequency filter was a more stable classification of native vegetation classes. Another important result was the removal of noise in the first and last year of the classification, which can not be adequately assessed by the temporal filter.

4.4. Spatial filter

The spatial filter avoids misclassifications at the edge of pixel groups, and was built based on the "connectedPixelCount" function. Native to the GEE platform, this function locates connected components (neighbours) that share the same pixel value. Thus, only pixels that do not share connections to a predefined number of identical neighbours are considered isolated. At least six connected pixels are required to reach the minimum connection value. Consequently, the minimum mapping unit is directly affected by the spatial filter applied, and it was defined as six pixels (~0,5 ha).

4.5. Incidence filter

An incident filter was applied to remove pixels that changed too many times over the 35 years. All pixels that changed more than eight times, and were connected to less than 6 same-class pixels that also changed more than eight times, were replaced by the MODE value. This avoids spurious transitions at the border of the same-class pixel group.

Savanna Formation and Grassland pixels that changed more than ten times, and were connected to less than 66 pixels that also changed more than ten times, were classified as Other Non-Vegetated Areas (Class 25). Natural classes tend to be stable, and these areas that change too often are likely not native vegetation.

As a final rule, all forest pixels that changed more than eight times, and were connected to more than 66 pixels that also changed more than eight times, were also classified as Other Non-Vegetated Areas (Class 25). This rule aims to filter out areas of commercial tree plantations mapped as Forest Formation; as the growth period for *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. commercial forest stands is approximately seven to eight years.

4.6. Integration with cross-cutting themes

The cross-cutting themes and the biomes' classified maps were integrated for each of the 35 years in the period 1985-2019. This integration was guided by a set of specific hierarchical prevalence rules (Table 3). A final land cover and land use map of the MapBiomass project Collection 5.0 is the output of this last step. An exception to the prevalence rules in the case of the Cerrado was that the Pasture class had prevalence over Grassland, except within Conservation Units.

Table 3. Prevalence rules for combining the output of the Cerrado classification with the cross-cutting themes in Collection 5.0.

Collection 5.0	Prevalence Rule
4.3. Mining	1
4.1. Beach and Dune	2
1.1.3. Mangrove	3
5.2. Aquaculture	4
2.3. Salt flat	5
4.2. Urban Infrastructure	6
1.2. Forest Plantation	7
3.2.1.2. Sugar Cane	8
3.2.1.1. Soybean	9
3.2.1.3. Other annual crops	10
3.2.2. Perennial Crop	11
3.2.1. Annual Crop	12
3.1. Pasture	14
4.4. Other non Vegetated Area	15
5.1. River, Lake and Ocean	16
1.1.1. Forest Formation	17
1.1.2. Savanna Formation	18
2.2. Grassland	20
6. Not Observed	18

5. Validation

Accuracy analysis was performed based on the dataset produced by LAPIG comprising about 25k reference sample-pixels for the Cerrado. One of the classes of the MapBiomas legend was assigned to each sample in each year (1985 - 2019) by an interpreter trained by experts in Cerrado vegetation (for details on the sampling design please consult the ATBD and Accuracy Methodological Report). Global and per class accuracy, omission and commission errors, as well as quantity and allocation disagreements were calculated based on the confusion matrix that confronts the reference dataset to sample-pixels from the integrated (public) version of Collection 5.

Global accuracy (considering all years) was 83.8%, 81.6% and 74.8% in levels 1, 2 and 3 of the legend, respectively. Allocation disagreement ranged from 11.3% to 18.7% across levels while quantity disagreement range was 4.9% - 6.5%. Across levels, accuracy metrics were slightly higher than Collection 4.1, with improvements in terms of reduced omission of Savanna Formation and River, Lake and Ocean (Figure 5) and reduced commission of Grassland (Figure 6).

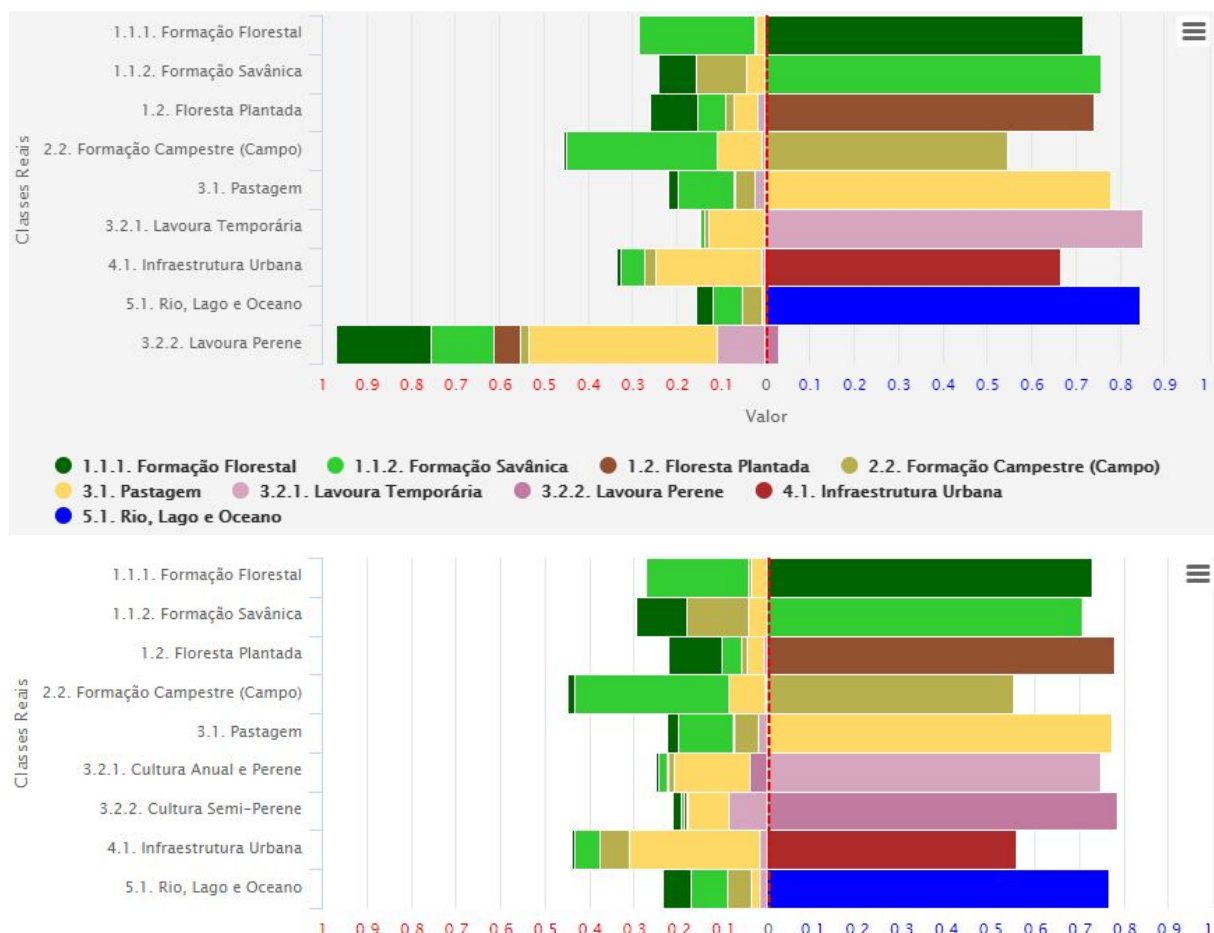


Figure 5. Omission error per class at the third level of the legend, for Collection 5 (top) and Collection 4.1 (bottom). Bars length from the red dashed line represent either error (to the

left, red values) or precision (to the right, blue values) as a percentage of class area in the reference dataset (sample-based). Colors mainly represent the proportion of each committed class (left).

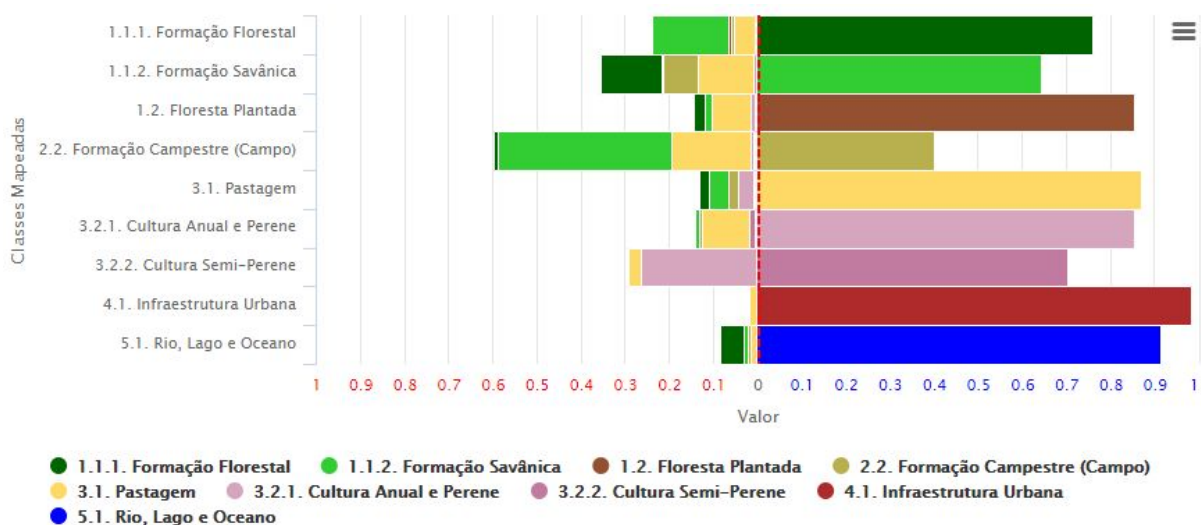
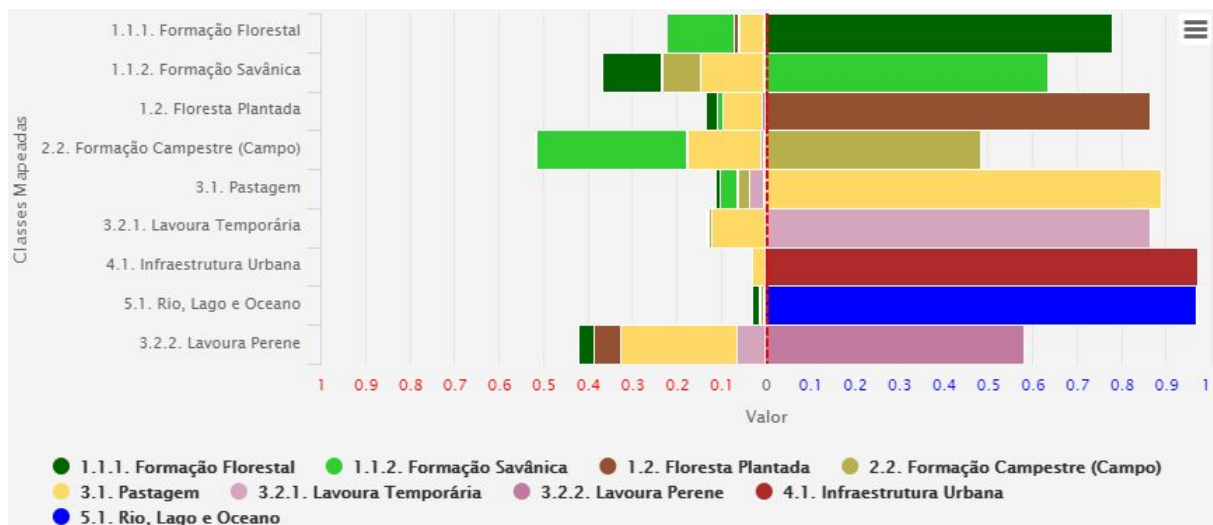


Figure 6. Commission error per class at the third level of the legend, for Collection 5 (top) and Collection 4.1 (bottom). Bars length from the red dashed line represent either error (to the left, red values) or precision (to the right, blue values) as a percentage of class area (pixel count). Colors mainly represent the proportion of each committed class (left).

6. References

Alencar, A., Z. Shimbo, J., Lenti, F., Balzani Marques, C., Zimbres, B., Rosa, M., Arruda, V., Castro, I., Fernandes Márcico Ribeiro, J. P., Varela, V., Alencar, I., Piontekowski, V., Ribeiro, V., M. C. Bustamante, M., Eyji Sano, E., & Barroso, M. 2020. Mapping Three Decades of Changes in the Brazilian Savanna Native Vegetation Using Landsat Data Processed in the

Google Earth Engine Platform. Remote Sensing, 12(6), 924.
<https://doi.org/10.3390/rs12060924>.

Sano, E. E., Rodrigues, A. A., Martins, E. S., Bettioli, G. M., Bustamante, M. M. C., Bezerra, A. S., Couto, A. F., Vasconcelos, V., Schüller, J., & Bolfe, E. L. 2019. Cerrado Ecoregions : A spatial framework to assess and prioritize Brazilian savanna environmental diversity for conservation. *Journal of Environmental Management*, 232(July 2018), 818–828.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.108>