



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**



**DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
ESTUÁRIOS DE MACROMARÉ, MARANHÃO, BRASIL**

**ALUNA: THAYS THAYANNE LUZ SANTOS
ORIENTADORA: ROZANE VALENTE MARINS**

São Luís, 2018

ALUNA: THAYS THAYANNE LUZ SANTOS

**DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
ESTUÁRIOS DE MACROMARÉ, MARANHÃO, BRASIL**

**Defesa de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Oceanografia da Universidade
Federal do Maranhão, para
obtenção do título de Mestre em
Oceanografia.**

ORIENTADORA: ROZANE VALENTE MARINS

São Luís, 2018

ALUNA: THAYS THAYANNE LUZ SANTOS

**DISTRIBUIÇÃO E PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
ESTUÁRIOS DE MACROMARÉ, MARANHÃO, BRASIL**

**Defesa de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Oceanografia da Universidade
Federal do Maranhão, para
obtenção do título de Mestre em
Oceanografia.**

Aprovada em 22 de Janeiro de 2018.

**Prof. Dra. Rozane Valente Marins
(Orientador/ Labomar /UFC)**

**Prof. Dr Francisco José da Silva Dias
(Titular /CCBS /UFMA)**

**Prof. Dr. José Edvar Aguiar
(Titular /CCET /UFMA)**

DEDICATÓRIA

*Dedico aos meus pais Joana e José,
a minha irmã Thallyta que sempre me
deram forças em toda minha vida.*

EPÍGRAFE

“É preciso ser um mar, para receber um fluxo poluído sem se tornar impuro” - Friedrich Nietzsche

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Luz Santos, Thays Thyanne.
Distribuição e Partição Geoquímica de Metais em
Sedimentos de Estuários de Macromaré, Maranhão, Brasil /
Thays Thyanne Luz Santos. - 2018.
115 f.

Orientador(a): Rozane Valente Marins.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2018.

1. Baía de São Marcos. 2. Estuário. 3. Geoquímica.
4. Metais. 5. Rio Anil. I. Valente Marins, Rozane. II.
Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, não somente nestes anos como mestranda, mas em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos à professora e orientadora Dra. Rozane Valente Marins que coordena o Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) na Universidade Federal do Ceará por todas as lições e conhecimentos repassados; Ao professor Dr Luiz Drude de Lacerda; à técnica laboratorial Isabelle B. Caracas; aos mestrandos em Ciências Marinhas Tropicais: Jessyca H. L. Rios e César Augusto B. Rodriguez; aos mestrandos em Ecologia e Recursos Naturais: Ingra K. C. Belmino e Victor M. Lacerda; a doutoranda Ana Paula Benigno que deram suportes e orientações nas análises laboratoriais.

Aos professores e coordenadores do Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores (LHiCEAi) da Universidade Federal do Maranhão, Dr. Francisco José da Silva Dias e Dr. Audálio Rebelo Torres Júnior; aos mestres Rômulo de A. Soares e Vanessa G. da Silva; aos mestrandos Vinícius H. M. dos Santos e Júlio C. Martins pelo suporte nas atividades em campo nas campanhas de coletas.

A professora Dra. Samara Aranha Eschrique que coordena o Laboratório de Biogeoquímica dos Constituintes Químicos da Água (LABCICLOS) na Universidade Federal do Maranhão; às graduandas em Oceanografia Thaís F. França e Samara G. L. Saraiva; aos mestrandos em Oceanografia Adilson M. B. Machado e Igor H. R. Azevedo pelo suporte nas atividades em campo nas campanhas de coletas e nas análises laboratoriais.

Agradeço aos meus pais, José R. C. Santos e Joana B. L. Santos, pela determinação e luta na minha formação e a minha irmã Thallyta D. L. Santos, que sempre esteve do meu lado me dando força e incentivos em todos os meus projetos.

Aos meus amigos Jefferson H. F. Serejo, Hugo P. Lima e Laisa A. M. Soares, companheiros de trabalhos e irmãos do coração que fizeram parte da minha vida desde a graduação até os dias atuais. Que com certeza continuarão presentes na minha vida dando apoio em todos os aspectos.

Sou grata a todos envolvidos no Programa de Pós-graduação em Oceanografia da UFMA que de alguma forma contribuíram para a minha formação

como mestre. E à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

O presente estudo avaliou a distribuição e partição geoquímica de metais-traço nos sedimentos estuarinos da Baía de São Marcos (BSM) e no Estuário do Rio Anil (ERA) de acordo com os diferentes usos das bacias adjacentes a estes estuários. Campanhas amostrais foram realizadas no período seco de 2016, sendo duas na BSM (agosto e dezembro) e no ERA (outubro e dezembro). Ao longo dos estuários foram determinados 6 pontos amostrais, totalizando 12 pontos. Parâmetros físico-químicos, como temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido e material particulado em suspensão foram determinados na sub- superfície da coluna d'água. Com o auxílio da draga *Gibbs* foram efetuados dois lançamentos por ponto para a coleta dos sedimentos superficiais, em locais permanentemente cobertos pela água. A determinação da granulometria, % de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio (CaCO_3) e, a de metais, em duas frações granulométricas (Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Cr, Zn e Ni) foram realizadas. Todas as análises utilizaram duplicadas das amostras. O resultado da análise granulométrica mostrou a predominância de areia (> 92 %). A comparação dos resultados obtidos na fração granulométrica < 2 mm e < 63 μm mostrou que a segunda fração permite melhor interpretação geoquímica para a identificação das diferentes origens dos metais avaliados. Na BSM o sedimento apresentou aumento da granulometria de montante à jusante, em ambas as campanhas. O sedimento no ERA mostrou decréscimo na granulometria ao longo do ambiente. As porcentagens de MO e CaCO_3 foram maiores no ERA. Os fatores de enriquecimento de metais evidenciaram a maior contaminação ambiental do ERA, em relação a BSM (fração granulométrica < 2 mm). A correlação estatística significativa dos metais no ERA com a MO, que tem potencial de tornar os metais biodisponíveis deve ser a maior preocupação para o monitoramento e gestão ambiental da área. Os estudos na BSM na fração granulométrica < 63 μm não foram conclusivos, contudo, foi observado enriquecimento significativo de Mn, Pb e Cr, Al e Fe em determinada região do estuário próxima a atividades portuárias. Portanto, os sedimentos de ambos ambientes apresentam anomalias de metais, com partição geoquímica ligada a materiais que podem ser remobilizados como MO e carbonatos, apontando a necessidade do monitoramento e gestão ambiental destes estuários.

Palavras chaves: geoquímica, metais, estuário, Baía de São Marcos, Rio Anil, sedimentos.

ABSTRACT

The present study evaluated the distribution and geochemical partitioning of trace metals in the estuarine sediments of the São Marcos Bay (BSM) and the Anil River Estuary (ERA) according to the different uses of the basins adjacent to these estuaries. Sampling campaigns were carried out in the dry season of 2016. It was two in BSM (August and December) and in the ERA (October and December). Throughout each environment were determined 6 sample points, totaling 12 sites. Physical-chemical parameters such as temperature, salinity, pH, dissolved oxygen and suspended particulate matter were determined on the subsurface of the water column. With the aid of the Gibbs dredger two launches per point for the collection of the surface sediments in places permanently covered by the water were made. The determination of the grain size, % of organic matter (OM) and calcium carbonate (CaCO_3) and, of metals, in two size fractions (Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Cr, Zn and Ni) were performed. All analyzes used duplicate samples. The result of the grain size analysis showed the predominance of sand (> 92 %). The comparison of the results obtained in the grain size fraction < 2 mm and <63 μm showed that the second fraction allows better geochemical interpretation to identify the different origins of the evaluated metals. At BSM, the sediment showed an upstream grain size increase in both campaigns. The sediment in the ERA showed a decrease in the grain size throughout the environment. The percentages of MO and CaCO_3 were higher in the ERA. The factors of enrichment of metals evidenced the greater environmental contamination of the ERA, in relation to BSM (grain size fraction < 2 mm). The significant statistical correlation of the metals in the ERA with OM, which has the potential to make metals bioavailable, should be the major concern for environmental monitoring and management of the area. However, significant enrichment of Mn, Pb and Cr, Al and Fe was observed in a certain region of the estuary near to the port activities. Therefore, the sediments of both environments present metal anomalies, with geochemical partitioning related to materials that can be removed as OM and carbonates, pointing out the need for environmental monitoring and management of these estuaries.

Keywords: geochemistry, metals, estuary, São Marcos Bay, Anil River Estuary, sediments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de localização dos 12 pontos de coletas na Baía de São Marcos-BSM (A01-A06) e no Estuário do Rio Anil- ERAI (B01-B06), na zona costeira do Maranhão, Brasil.	36
Figura 2. Médias históricas e desvio padrão das precipitações pluviométricas mensais (mm) para a região de São Luís, durante o período de 1961 a 2016 (INMET, 2016).	37
Figura 3. Localização dos pontos de coletas na A) Baía de São Marcos-BSM (A01- A06) na foz da B) bacia hidrográfica do Rio Mearim, C) Maranhão, Brasil.	39
Figura 4. Localização dos pontos de coletas no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) na Ilha do Maranhão.	42
Figura 5. Equipamentos utilizados durante as campanhas amostrais. Sendo A) Garrafa de van Dorn para a coleta de água. B) aparelho CTD e C) Sonda multiparamétrica portátil para as medições dos parâmetros físicos e químicos da coluna d'água e D) draga Gibbs para a coleta dos sedimentos.	45
Figura 6. Distribuição espacial e temporal da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e salinidade (g.kg^{-1}) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) e D) Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.	56
Figura 7. Distribuição espacial e temporal do potencial Hidrogeniônico- pH, oxigênio dissolvido- OD ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) e D) no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.	57
Figura 8. Distribuição espacial e temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L^{-1}) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.	58
Figura 9. Diagrama classificativo de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais superficial dos pontos de coletas ao longo da Baía de São Marcos- BSM durante a A) 1 ^a campanha e B) 2 ^a campanha durante o período seco de 2016.	61

Figura 10. Diagrama classificativo de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do Estuário do Rio Anil- ERA durante a A) 1ª campanha e B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.62

Figura 11. Distribuição espacial e temporal dos teores de matéria orgânica –MO (%) e carbonato de cálcio -CaCO₃ (%) dos sedimentos dos pontos de coletas ao longo do A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) e D) Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante as campanhas no período seco de 2016.....63

Figura 12. Distribuição espacial e temporal do alumínio – Al (%) e ferro – Fe (%) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....68

Figura 13. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn (µg.g⁻¹) e cromo – Cr (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....69

Figura 14. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn (µg.g⁻¹) e cromo – Cr (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....72

Figura 15. Distribuição espacial e temporal do níquel – Ni (µg.g⁻¹) e zinco – Zn (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....73

Figura 16. Distribuição espacial e temporal do alumínio – Al (%) e ferro – Fe (%) na fração granulométrica < 63 µm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....77

Figura 17. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn (µg.g⁻¹) e cromo – Cr (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 63 µm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco.....78

Figura 18. Distribuição espacial e temporal do chumbo – Pb (µg.g⁻¹) e cobre – Cu (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 63 µm dos sedimentos superficiais dos pontos

de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....80

Figura 19. Distribuição espacial e temporal do níquel – Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e zinco – Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na fração granulométrica < 63 μm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....81

Figura 20. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 2 mm na Baía de São Marcos- BSM na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.....83

Figura 21. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 2 mm no Estuário do Rio Anil- ERA na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.....84

Figura 22. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 63 μm no Estuário do Rio Anil- ERA na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.....85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos pontos de coletas na Baía de São Marcos-BSM (A01- A06) e no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06).	44
Tabela 2. Configuração do forno micro-ondas para a extração dos metais dos sedimentos, utilizando temperatura máxima de $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$	49
Tabela 3. Faixas de concentrações das curvas de calibração dos metais quantificados pela Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS).....	50
Tabela 4. Valores certificados, referenciados, os valores obtidos e as recuperações da extração do material de referência de sedimento estuarino (NIST-1646a) para os metais analisados. Os resultados são em $\mu\text{g.g}^{-1}$ exceto Al e Fe (%).	52
Tabela 5. Classificação da qualidade do sedimento através dos valores do fator de enriquecimento (FE).....	54
Tabela 6. Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos na superfície no Baía de São Marcos (BSM) e no Estuário do Rio Anil (ERA) durante o período seco de 2016. D.P.= Desvio padrão.	55
Tabela 7. Classificação textural dos parâmetros estatísticos utilizando a análise de FOLK & WARD (1957) para as 12 estações de amostragem na Baía de São Marcos (BSM) e Estuário do Rio Anil (ERA) durante o período seco de 2016. Camp. (Campanha), MBS (Moderadamente bem selecionada), MS (Moderadamente selecionada), BS (Bem selecionada) e PS (Pobrememente selecionada).....	60
Tabela 8. Limite de detecção do aparelho para os metais. Os resultados são em $\mu\text{g.g}^{-1}$ exceto Al e Fe (%).	64
Tabela 9. Valores das concentrações médias, desvio padrão (D.P.) e mínimo (Mín.) e máximo (Máx.) dos metais por ponto de coleta na fração granulométrica $<2\text{mm}$ entre as duas campanhas na Baía de São Marcos e no Estuário do Rio Anil durante o período seco de 2016.	65
Tabela 10. Valores das concentrações médias, desvio padrão (D.P.) e mínimo (Mín.) e máximo (Máx.) dos metais por ponto de coleta na fração granulométrica $<63\mu\text{m}$ entre as duas campanhas na Baía de São Marcos- BSM e no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.....	76
Tabela 11. Valores dos fatores de enriquecimento (FE) dos metais em sedimento nas frações $< 2 \text{ mm}$ e $< 63 \mu\text{m}$ na Baía de São Marcos (BSM) e no Estuário	

do Rio Anil (ERA) durante o período seco. Os valores de $FE \geq 1,0$ estão em negrito, “-
“ amostra não suficiente para a análise; < LD = abaixo do limite de detecção.....87

LISTA DE SIGLAS E UNIDADES

% - Porcentagem	CuO ₂ - Rocha mineral cuprita
(Cu ₂ CO ₃ (OH)) - Rocha mineral malaquita	CVRD - Companhia Vale do Rio Doce S. A.
(Fe _{1-x} S) - Rocha mineral pirrotita	DHN- Diretoria de Hidrografia e Navegação.
(Fe ²⁺ ,Mg) ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈ - Rocha mineral chamosite	EMAP - Empresa Maranhense de Administração Portuária
(Fe ₂ O ₃) - Rocha mineral hematita	ERA - Estuário do Rio Anil
(K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂) - Rocha mineral Biotita	<i>et al.</i> - Entre outros
(Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) - Rocha mineral garnierita.	FE - Fator de enriquecimento
(Ni,Fe)S - Rocha mineral pentlandita	Fe - Ferro
(Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O) - Rocha mineral hemimorfita	FeCO ₃ - Rocha mineral siderita
µg.g ⁻¹ - Micrograma por grama	FeCr ₂ O ₄ - Rocha mineral cromita
µm - Micrometro	FeO(OH) - Rocha mineral goethite
AAS - Absorção Atômica em Chama	FeS ₂ - Rocha mineral pirita
Al - Alumínio	g - Grama
As - Arsênio	g.Kg ⁻¹ – Gramas por quilo
BSM - Baía de São Marcos	g.L ⁻¹ - Gramas por litro
CaCl ₂ - Cloreto de cálcio	h - Hora
CaCO ₃ - Carbonato de cálcio	HCl - Ácido clorídrico
CO ₂ - Dióxido de carbono	HNO ₃ - Ácido nítrico
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.	km - Quilômetro
Cr - Cromo	km ² – Quilômetro quadrado
Cr(VI) - Cromo hexavalente	L - Litro
CTD - Contudivity, Temperature and Depth	LABCICLOS - Laboratório de Biogeociclos dos Constituintes Químicos da Água
Cu- Cobre	LBC - Laboratório de Biogeoquímica Costeira
CuFeS ₂ - Rocha mineral calcopirita	

LHiCEAi - Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores

m - Metros

m² - Metros quadrados

m³ s⁻¹ - Metros Cúbicos por Segundo.

mA - Miliampère

mg. L⁻¹ - Miligramas por Litro.

mL - Mililitro

mL - Milímetro

mm- Milímetro

mmHg - Milímetro of Mercúrio

Mn - Manganês

MnO₂ - Rocha mineral priolusita

MO - Matéria orgânica

MPS - Material particulado em suspensão

N₂O - Óxido nitroso

NE - Nordeste

Ni - Níquel

NIST - National Institute of Standards & Technology

nm - nanômetro

°C - Graus Celsius.

OD - Oxigênio Dissolvido.

Pb - Chumbo

PbCO₃ - Rocha mineral cerussita

PbS - Rocha mineral galena

PbSO₄ - Rocha mineral anglesita

pH - Potencial Hidrogeniônico.

PORTOBRÁS - Empresa de Portos do Brasil S.A.

ppm - Parte por milhão

S - salinidade

S - Sul

Tmax - Temperatura máxima

UFMA - Universidade Federal do Maranhão

W - Oeste

W - Walts

Zn - Zinco

ZnCO₃ - Rocha mineral smithsonita

ZnS - Rocha mineral esfalerita

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1.	SISTEMAS ESTUARINOS.....	21
2.2.	SEDIMENTOS ESTUARINOS	22
2.3.	MATÉRIA ORGÂNICA	23
2.4.	CARBONATO DE CÁLCIO	25
2.5.	METAIS INDICADORES DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO SEDIMENTAR.....	26
	2.5.1. ALUMÍNIO.....	26
	2.5.2. FERRO.....	28
	2.5.3. MANGANÊS.....	28
2.6.	METAIS TRAÇOS.....	29
	2.6.1. CROMO	30
	2.6.2. CHUMBO	31
	2.6.3. COBRE	31
	2.6.4. NÍQUEL.....	32
	2.6.5. ZINCO.....	33
3.	OBJETIVO	35
3.1.	GERAL.....	35
3.2.	ESPECÍFICOS.....	35
4.	ÁREA DE ESTUDO	36
4.1.	BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM	38
4.2.	BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ANIL.....	41
5.	MATERIAL E MÉTODOS	44
5.1.	CAMPANHAS AMOSTRAIS	44
5.2.	ANÁLISES LABORATORIAIS.....	46
	5.2.1. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) NA ÁGUA.....	46
	5.2.2. ANÁLISE TEXTURAL E DIAGRAMA DE PERJUP DOS SEDIMENTOS.....	46
	5.2.3. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS.....	47

	5.2.4. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONATO DE CÁLCIO NOS SEDIMENTOS	48
	5.2.5. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS.....	49
	5.2.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	52
	5.2.7. FATOR DE ENRIQUECIMENTO	53
6.	RESULTADOS.....	55
	6.1. PROPRIEDADES FÍSICO E QUÍMICA DA ÁGUA.....	55
	6.2. CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL E INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA DE PERJUP	58
	6.3. TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO.....	63
	6.4. TEORES DOS METAIS NOS SEDIMENTOS.....	64
	6.4.1. TEORES DOS METAIS NA FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA < 2 mm DOS SEDIMENTOS.....	66
	6.4.2. TEORES DOS METAIS NA FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA <63 µm DOS SEDIMENTOS.....	74
7.	DISCUSSÃO	88
8.	CONCLUSÃO	100
9.	REFERÊNCIAS.....	103

1. INTRODUÇÃO

O sedimento estuarino é resultado dos processos de erosão, lixiviação e transporte das rochas e solos presentes na bacia de drenagem que é depositado pelos rios na planície de inundação. Esse compartimento tem sido reconhecido como o maior repositório de metais no ambiente aquático, podendo permanecer armazenados por longos períodos no ambiente. Dependendo das espécies e das concentrações dos metais, estes podem apresentar alta toxicidade e podem acumular ao longo da cadeia (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007; OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Os metais podem ser de origem natural ou antrópica. As principais fontes naturais são a erosão de rochas, atividades vulcânicas e queimadas de florestas. Os de origem antropogênica são introduzidos nos estuários através dos esgotos domésticos e urbanos, atividades portuárias, vazamentos de óleos das embarcações, indústrias e mineração (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007; PASSOS *et al.*, 2011). As características de distribuição de contaminantes metálicos podem ser usadas para determinar possíveis fontes de poluição para a região estuarina (MENG *et al.*, 2008a).

A entrada dos metais no estuário é geralmente na forma dissolvida, ou associada a partículas. Os íons metálicos podem ser rapidamente incorporados em complexos orgânicos ou em fases minerais, e posteriormente depositados no fundo, sob diferentes condições físico-químicas daquelas em que estavam sendo transportados no meio aquoso. Da concentração total de um metal presente no sedimento ou na matéria em suspensão, apenas a fração mais lábil é capaz de afetar os organismos (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2006; CARMO; ABESSA & NETO, 2011).

O enriquecimento natural e a contaminação antropogênica de metais devem estar presentes em todas as sequências de deposição dos sedimentos fluviais, estuarinas e continentais ao longo de anos, considerado o aumento das atividades antrópicas na maioria das regiões costeiras do mundo. O aumento das concentrações de metais no sedimento estuarino pode ocorrer com o aumento do pH, salinidade e carbono orgânico e com o grão de tamanho fino (DU LAING *et al.*, 2008). Estudos sobre a distribuição e partição geoquímica de metais nos sedimentos servem como uma ferramenta confiável na avaliação da poluição ambiental, pois possibilitam o conhecimento das principais fontes de poluição dentro do sistema aquático (MARQUES *et al.*, 2011).

A Baía de São Marcos, está situada na costa ocidental da Ilha do Maranhão, abrange o Complexo Portuário de Ponta da Madeira, da CVRD - Companhia Vale do Rio Doce S. A., o Porto de Itaqui, da EMAP – Empresa Maranhense de Administração Portuária e o Porto da ALUMAR (AMARAL; ALFREDINI & SOUZA, 2003), com grande movimentação de navios cargueiros de mineiros e grãos.

Na Ilha do Maranhão, o Estuário do Rio Anil destaca-se por ser a bacia hidrográfica de maior densidade demográfica da região, onde estão localizados conjuntos habitacionais e hospital da rede Sarah Kubitschek ao longo do curso do rio. O corpo d'água é utilizado como fonte de alimentação e de renda pela população ribeirinha pela atividade pesqueira (ALCÂNTARA, 2004; MARTINS & LOPES, 2009).

O presente trabalho busca caracterizar a geoquímica de metais no sedimento superficiais ao longo da Baía de São Marcos e no Estuário do Rio Anil, para identificar se a presença desses metais no ambiente altera a qualidade do sedimento da região, com base em índice geoquímico. De forma mais ampla, os resultados contribuirão para ferramentas de apoio à gestão ambiental que são essenciais para o melhor controle de sedimentos nos estuários avaliados neste estudo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. SISTEMAS ESTUARINOS

A palavra estuário é derivada da palavra latin *aestus*, o que significa maré, o adjetivo *aestuarium* também tem como significado maré ou alta onda, sendo um ambiente altamente dinâmico com mudanças devido a forças naturais (MIRANDA; CASTRO & KJERFVE, 2012). As forças podem ser as correntes fluviais e de maré. As correntes fluviais variam sazonalmente com as chuvas, enquanto as marés e suas correntes são correlacionadas com efeitos lunares e meteorológicos, que variam em bases diárias e instantâneas, respectivamente (ARAÚJO; MINEIRO & CANTALICE, 2011).

A definição clássica de estuário de acordo com Cameron; Pritchard (1963): é um corpo d'água costeira, semifechado, que tem uma conexão com mar aberto, sendo no seu interior, a água do mar misturada com a água doce proveniente de drenagem terrestre.

Esses ambientes são classificados de acordo com o equilíbrio hídrico em estuários positivos, inversos e de baixa entrada. A geomorfologia é outro critério de classificação dos estuários, sendo nomeados em planície costeira, *fjord*, formado por barra e tectônico. Assim como a estratificação vertical da salinidade na coluna d'água, sendo classificados em estuários de cunha salina, fortemente estratificados, fracamente estratificados ou misturados verticalmente (CAMERON & PRITCHARD, 1963; VALLE-LEVINSON, 2010).

Os estuários são regiões importantes para o estabelecimento e desenvolvimento de populações humanas e de todas as infraestruturas associadas, devido à localização costeira privilegiada (CARDOSO *et al.*, 2008). Com o aumento demográfico nessas regiões, há o aumento da entrada de poluentes de origem antrópica, como de efluentes domésticos e industriais. Os sistemas estuarinos desempenham um papel importante na transferência dos metais traços, ou como filtros desses poluentes, entre o continente e o oceano (AUDRY *et al.*, 2006; TEUCHIES *et al.*, 2013)

A entrada de metais por atividades antrópicas para os estuários pode ser de forma direta através da emissão de águas residuais, disposição de resíduos e erosão de solos contaminados, ou de forma indireta, pela deposição atmosférica e erosão de solos não impactados (SONG *et al.*, 2010). O metal ao entrar no estuário

está sujeito a inúmeros processos de associação, de maneira que esse elemento é controlado pela hidrodinâmica e hidroquímica estuarina resultante do encontro de águas doces com águas marinhas (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Os metais podem estar presentes no sistema estuarino como espécies dissolvidas, como íons livres ou formando complexos orgânicos com ácidos húmico e fúlvico. Muitos metais se associam facilmente com partículas tornando-se absorvidos ou armazenados no sedimento com carbonatos, óxi-hidróxidos, sulfetos e fases minerais (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2006; AMORIM *et al.*, 2007; OLIVEIRA & MARINS, 2011; HUANG; GE & WANG, 2012).

2.2. SEDIMENTOS ESTUARINOS

Os processos dominantes que controlam a dinâmica dos sedimentos nos estuários são a erosão do leito, transporte, deposição e a consolidação de sedimentos depositados (BIANCHI, 2007). A escala granulométrica da União Geofísica Americana para sedimentos com tamanhos menores que 2 mm consiste em 13 subclasses. As cinco subclasses mais amplas são areia grossa (0,5- 2 mm), areia fina (0,062- 0,5 mm), silte grosso (0,032- 0,062 mm), silte fino (0,08- 0,032 mm), argila + silte muito fino (< 0,08 mm) (RIJN, 2007).

Em alguns estuários, a composição do sedimento a montante do estuário pode incluir argilas, plantas e raízes, e pode ser classificada, em relação à granulometria, como areia, cascalho e pedregulhos. Grandes depósitos de argila e silte podem ser encontrados na região de mistura do estuário, juntamente com lâminas arenosas. A jusante do estuário, os sedimentos são geralmente compostos por areias marinhas e bancos de areia conduzidos pelas marés (KENNISH, 2016).

Os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais. Isso é devido a capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, com um tempo de residência maior em comparação a água e ao material em suspensão. Dentre estes elementos encontrados nos sedimentos costeiros e estuarinos, os metais estão entre os mais persistentes porque não podem ser degradados (FARIA & SANCHEZ, 2000; MENG *et al.*, 2008; OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Concentrações elevadas de sedimentos finos suspensos que são altamente coesivos prontamente floculam e depositam nos estuários. As partículas

mais finas fornecem uma área de superfície específica maior do que as grossas. Isso permite mais espaço na superfície para que os metais se liguem, aumentando o conteúdo de metal no sedimento (BIANCHI, 2007; BUDIYANTO & LESTARI, 2014).

O processo de floculação em estuários está principalmente associado com a mistura da água marinha com a água fluvial (COUCEIRO & SCHETTINI, 2010). Os materiais em suspensão em águas fluviais são geralmente carregadas negativamente e a água marinha que é rica em sais dissolvidos, carregados positivamente. Quando há o encontro dessas águas no ambiente estuarino, podem ocorrer o processo de compensação da carga de partículas negativas pela adição de íons carregados positivamente à água circundante (floculação de sal) sofrendo processo de floculação (EISMA, 1986; COUCEIRO & SCHETTINI, 2010). Quanto maior o tamanho do floco ou aglomerado, ocorre o aumento do o peso do floco, e conseqüentemente a decantação e deposição do mesmo no fundo do ambiente.

Os estuários geralmente são considerados como um filtro em relação à matéria em suspensão fluvial, pois a maioria do material em suspensão (como metais e nutrientes) que entra no ambiente é retida no sedimento, atuando como barreira geoquímica (SAVOYE *et al.*, 2012; FURUKAWA; REED & ZHANG, 2014).

Nos sedimentos, pouco do conteúdo total de metal permanecerá presente na forma iônica ou quelato livre na solução intersticial. A maior parte estará associada aos óxi-hidróxidos particulados de Fe e Mn e absorvido ou fracamente ligado ao material (mineral ou orgânico) depositado, podendo ser remobilizado por permuta iônica com íons de hidrogênio e outras espécies de cátions, no ambiente estuarino (CARDOSO; GRANADEIRO & CABRAL, 2008; HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010; ONG *et al.*, 2012).

2.3. MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica no sedimento é constituída de carbono e demais nutrientes sob a forma de carboidratos, proteínas, gorduras e ácidos nucleicos. As bactérias rapidamente consomem as moléculas menos resistentes, como os ácidos nucleicos e proteínas, liberando nutrientes minerais que os produtores primários (autótrofos) usam para o crescimento (OLIVEIRA & MARINS, 2011; RAISWELL & CANFIELD, 2012; LOGAN & LONGMORE, 2015).

No sedimento, a matéria orgânica é derivada de detritos vegetais e animais, bactérias ou plâncton formados *in situ*, ou derivados de fontes naturais e/ou antropogênicas da bacia de drenagem. A rápida urbanização e o crescimento econômico podem resultar no aumento de insumos de resíduos agrícolas, descargas industriais e águas residuais de esgoto da cidade e expansão da aquicultura são exemplos de resíduos orgânicos de origem antrópica (LI *et al.*, 2016).

Os manguezais são importantes fontes de matéria orgânica para os ambientes estuarinos, das regiões tropicais e subtropicais (BOUILLON; CONNOLLY & LEE, 2008). No litoral maranhense encontra-se a maior área de manguezais do Brasil. Essa região representa a maior parte da costa amazônica brasileira e cobre uma área de cerca de 5.414,31 km² (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Florestas de manguezais são considerados ambientes produtivos pela sua capacidade de exportação de detritos orgânicos (em suspensão e macro detritos) para os sistemas costeiros adjacentes (ARAÚJO; MINEIRO & CANTALICE, 2011). e, podem representar 11 % da entrada total de matéria orgânica terrestre no oceano e 15 % do da matéria orgânica total acumulada em sedimentos estuarinos e marinhos (JENNERJAH & ITTEKKOT, 2002).

Quando o carbono orgânico dissolvido (matéria orgânica) de origem fluvial entra no estuário, pode trocar de compartimento geoquímico da coluna d'água para o sedimento de fundo. Isso pode ocorrer devido a reações de floculação ou precipitação que resultam na conversão de carbono orgânico dissolvido para o particulado e sua posterior deposição sobre os sedimentos (BIATI *et al.*, 2010). Assim, a determinação da matéria orgânica é importante pois é o principal carreador de metais para o sedimento (ZOURARAH *et al.*, 2009).

Grãos finos tem uma forte correlação com a matéria orgânica, devido a sua área específica e serem carregadas negativamente. Tais fatores contribuem com que a matéria orgânica forme revestimentos na superfície de partículas de argila (HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010). Isso demonstra que a matéria orgânica é um importante componente da fração fina.

Metais associados a matéria orgânica podem permanecer no sedimento por períodos mais longos. A mobilização pode ocorrer quando as condições do ambiente se tornam oxidantes, como por exemplo, durante uma dragagem (PASSOS *et al.*, 2011; RAISWELL & CANFIELD, 2012). Contudo, pode ocorrer o decréscimo da concentração dos metais com a existência de alto teor orgânico no sedimento. Esse

comportamento está relacionado à remobilização dos compostos em um ambiente anóxico, levando a redução e retenção em forma de sulfetos no ambiente estuarino. Os sulfetos metálicos podem ser solubilizados e liberarem metais na água intersticial, com a entrada de maré contendo águas oxigenadas que promovem a oxidação dos sulfetos a sulfatos com queda acentuada do pH (COSTA *et al.*, 2015).

2.4. CARBONATO DE CÁLCIO

Os minerais de carbonatos, como a aragonita, dolomita e a calcita são compostos principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), que é a forma dominante de rochas de calcário em terra e conchas de carbonato produzidas hoje no oceano. Essa forma de carbonato também é o principal dissipador de carbono dissolvido no equilíbrio global de carbono a longo prazo. A presença de carbonato de cálcio no estuário pode estar relacionada com o teor de carbonato presente na plataforma continental ou associado a material de concha de organismos (HERUT & SANDLER, 2006; COSTA *et al.*, 2015).

A mistura de massas d'água doce e marinha em estuários, pode ocasionar a precipitação dos grãos de carbonato. A precipitação pode ser complexa, envolvendo uma relação sequencial e interações entre o animal, compostos orgânicos de tecidos moles, estruturas orgânicas duras, estágio inicial amorfo do desenvolvimento de carbonato e fase final do desenvolvimento de cristal de carbonato de cálcio nucleado em cristais de estágio anterior (ADDADI *et al.*, 2006; ITURREGUI *et al.*, 2014; RAISWELL & CANFIELD, 2012).

A afinidade dos metais com o carbonato ocorre através do mecanismo de adsorção que é favorecida em altos valores de pH, que aumentam as cargas negativas na superfície que favorece a atração eletrostática entre o solvente e o metal. Que podem ser facilmente removidos por mudanças nas condições ambientais, como pH ácido ou salinidade (SPOSITO & CHANG, 1982; PASSOS *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2015; NAYAK, 2016).

O carbonato pode controlar parcialmente a distribuição de metais, como o Mn (HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010), mas não são significativos em relação à outros metais. Isso ocorre quando há um aumento do teor de carbonato que pode levar à precipitação de MnCO_3 no sedimento sem co-precipitação com Fe (WILLIAMS & BLOCK, 2016).

A determinação do carbonato no sedimento é importante no ambiente estuarino, pois pode atuar como um indicador da proveniência e dispersão de material terrígeno e de metais traços. Fornecendo o papel de carreador de metais-traço para os sedimentos sob certas condições (LORING & RANTALA, 1992; HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010; RAISWELL & CANFIELD, 2012).

2.5. METAIS INDICADORES DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO SEDIMENTAR

Um metal é definido como um elemento que pode formar um sal substituindo o hidrogênio (H^+) num ácido e formando uma base quando combinado com o radical hidroxilo ($-OH^-$) (KENNISH, 2016). Os metais abundantes referem-se à proporção elevada do elemento na crosta terrestre, como o manganês, ferro e alumínio. Embora, essa proporção possa ser diferenciada de acordo com o sistema terrestre avaliado, como por exemplo, sedimentos fluviais ou marinhos, entre outros (DUFFUS, 2002).

Esses elementos não são indicativos de contaminação de um modo geral. Contudo, há exceção quando existe algum tipo de mineralização local, ou entradas para o sistema em avaliação que seja de origem antropogênica. A maior função desses metais no estudo ambiental é indicar a predominância das condições geoquímicas da deposição sedimentar.

Dentro da região entremarés de um estuário, os sedimentos são compostos por diferentes fases sedimentológicas e geoquímicas que atuam como potenciais locais de ligação para metais que entram em um sistema estuarino. Essas fases incluem argila, silte, areia, materiais orgânicos, óxidos de ferro, manganês, alumínio e sílica, carbonato e complexos de sulfureto (SINGH & NAYAK, 2009).

2.5.1. ALUMÍNIO

O alumínio compõe aproximadamente 8 % da crosta da terra, tornando-se o terceiro elemento mais comum e o metal mais abundante. O teor médio do alumínio nos folhelhos da rocha sedimentar mais abundante da crosta terrestre, é 8,4 % (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Como o alumínio tem uma grande afinidade pelo oxigênio, ele ocorre apenas na forma oxidada principalmente como alumina Al_2O_3 (KING; SAVORY &

WILLS, 1981; DAUVIN, 2008). Também é encontrada na rocha mineral bauxita ($\text{Al(OH)}_3 + \text{AlO(OH)}$).

A fundição e outros processos relacionados à produção primária (mineração, refinação e produção de anodos para fundição) são responsáveis por mais de 90 % das emissões totais, que ocorrem predominantemente de forma indireta, provenientes da produção de eletricidade, seguido de processo de emissões industriais (18 %) e combustíveis fósseis (17 %) (LIU; COLTON & MÜLLER, 2013).

O alumínio é encontrado na vegetação e em várias espécies de vertebrados. Os níveis de alumínio em plantas e animais variam com a quantidade de metal disponível em seu ambiente (KING; SAVORY & WILLS, 1981). Em altas concentrações, esse elemento pode se acumular no cérebro, fígado e no rim causando insuficiência renal. Há trabalhos que sugerem que o alumínio está relacionado como distúrbios neurodegeneradores, como o Parkinson (KUMAR & GILL, 2009).

Estudos indicam que o alumínio existe em concentrações mais baixas na água marinha do que em água doce. A concentração de alumínio é limitada na água do mar, pois esta pode ser regulada pela formação de novos minerais de aluminossilicato, cujas solubilidades são menores do que as de hidróxido de alumínio ou sílica (HYDES & LISS, 1977).

A associação de metais com alumínio em sedimento estuarino indica a presença de minerais silicatados (aluminossilicato) de origem terrestre ou alóctone, como biotita ($\text{K(Mg,Fe)}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$), levados por lixiviação e/ou erosão dos solos. As camadas de aluminossilicato são mantidas unidas por ligações de hidrogênio e forças de *van der Waals*. Esta associação é um forte indício de contribuições naturais de metais para o estuário (LIBES, 2009; OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Os padrões de distribuição de alumínio e matéria orgânica são bastante semelhantes aos da fração de grão fino. Suas concentrações são normalmente altas perto dos bancos ou áreas calmas, onde a hidrodinâmica do rio e as correntes marinhas são fracas, ou seja, onde as condições de deposição de grãos finos são altas (HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010).

Considerado um elemento não-reativo e conservador geralmente não associado com uma origem antropogênica, é amplamente utilizado na normalização geoquímica para distinguir entre as concentrações de metais naturais e as

influenciadas por atividades antropogênicas (LORING & RANTALA, 1992; CARDOSO *et al.*, 2008; WANDERLEY *et al.*, 2014).

2.5.2. FERRO

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo encontrado na hematita (Fe_2O_3). O teor médio do Fe nos folhelhos é 4,7 % (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

A presença do ferro em ambientes aquáticos é devido ao intemperismo de rochas e às atividades humanas, como a queima de carvão, drenagem de minas ácidas, processamento de minerais, esgoto, indústrias relacionadas com ferro e corrosão de ferro e aço.

O elemento é essencial para organismos na produção de metaloenzimas (nucleotídeo-redutase e fosfatases), que quando em baixas concentrações torna-se um fator limitante da produtividade biológica. Quando na presença de O_2 , o elemento é encontrado principalmente no estado de oxidação de Fe (III), que forma óxi-hidróxidos pouco solúveis (KENDALL *et al.*, 2012). Não é um elemento tóxico, contudo aumenta a absorção de outros metais (As) em alguns organismos provocando efeitos adversos.

O intemperismo dos minerais de silicatos liberam o ferro que precipita como goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), chamosita ($((\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8)$) do grupo da clorita, siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2) em ambiente geoquímico sedimentar, dependendo da termodinâmica de baixa temperatura que prevalece no local de deposição (MOHANTA, 2007). As distribuições do ferro e manganês no ambiente sedimentar estão associadas, pois nas rochas primárias precipitam nas zonas de mistura ácida e depois são redistribuídas pelos processos intempéricos ao longo de todo o sistema terrestre superficial (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2006).

2.5.3. MANGANÊS

O manganês (Mn) é o 12^a metal mais abundante na crosta terrestre podendo ser encontrado em rochas minerais de pirolusita (MnO_2). O teor médio do manganês nos folhelhos é $850 \mu\text{g.g}^{-1}$ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; BARRIO-PARRA *et al.*, 2017).

Elemento essencial para o desenvolvimento das plantas e animais, pois atuam em diversos processos fisiológicos, está presente em várias metaloenzimas

(fotossistema, catalase, superóxido dismutase, metaloenzimas do metabolismo de oxalato). O superóxido dismutação é uma enzima de importante defesa antioxidante na maioria das células expostas ao oxigênio (SIMÕES, 2007; CARDOSO *et al.*, 2008; KENNISH, 2016).

Em ambientes estuarinos, o manganês apresenta boa correlação com o teor de matéria orgânica. Esse elemento se acumula em plantas e, conseqüentemente, está correlacionado com o conteúdo de matéria orgânica, pois eles variam proporcionalmente no sedimento (CARDOSO *et al.*, 2008). A solubilidade do Mn é baixa em pH elevado e com elevado teor de matéria orgânica. Porém, em condição anaeróbia e pH acima de 6 a solubilidade é alta (NAYAK, 2016). Isso pode ocorrer por mudanças redox e de pH no ambiente estuarino (REGNIER & WOLLAST, 1993).

O ferro junto com o manganês (óxi-hidróxidos de Mn-Fe) são os principais elementos que influenciam na adsorção e co-precipitação de outros metais, responsáveis pela distribuição dos mesmos no sedimentos de ambientes aquáticos (AUDRY *et al.*, 2006; HARIKUMAR & NASIR, 2010).

A forte correlação do Mn com Fe é interpretada como uma consequência da afinidade natural dos dois metais para a formação de oxi-hidróxido. Além disso, frequentemente tanto Mn quanto Fe se apresentam fortemente associados a partículas de tamanho de argila na matriz de sedimentos.

2.6. METAIS TRAÇOS

O termo metal traço é referente ao elemento encontrado em baixa concentração, em frações de massa em parte por milhão ou menos, no sistema terrestre em estudo (DUFFUS, 2002; KENNISH, 2016).

Nos estuários os metais traços são depositados originados de fontes naturais e antropogênicas rio acima. Podem ser essenciais, irrelevantes ou tóxicos para organismos vivos (KENNISH, 2016). Alguns metais traços fazem parte de enzimas importantes dos organismos. Outros metais traços quando presentes no ambiente ou em alta concentração podem causar a mortalidade de organismos (ABESSA *et al.*, 2005)

2.6.1. CROMO

O cromo (Cr) é um elemento metálico que existe principalmente no mineral cromita (FeCr_2O_4). Este mineral é o principal constituinte do minério de cromo e a única fonte comercial de cromo. O teor médio do Cr nos folhelhos da rocha sedimentar da crosta terrestre é $90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Esse elemento é considerado como um metal crítico usado em dezenas de produtos utilizados atualmente, mas raramente é usado sozinho. O uso mais comum é o uso final metalúrgico em ligas, consumindo 90 % do cromo. A adição do cromo acrescenta resistência à oxidação e corrosão dos metais, tornando o aço "inoxidável", permitindo a durabilidade dos produtos e reduzindo os custos de reposição. Apesar dos outros elementos de liga, como o níquel e o molibdênio, o cromo é um elemento essencial sem nenhum substituto adequado. Além dos usos metalúrgicos, o cromo também é usado em refratários e areias de fundição por sua resistência ao calor e em produtos químicos para curtimento de couro, pigmentação e preservação da madeira (JOHNSON; SCHEWEL & GRAEDEL, 2006)

A presença do cromo em estuários pode causar impactos no ambiente. As principais fontes antrópicas são descarga direta de efluentes de atividades industriais, portuária e zonas urbanas (DUQUESNE *et al.*, 2006; AMORIM *et al.*, 2007; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013). De acordo com Kamaruzzaman & Ong (2009), a concentração de Cr nos rios Kemaman e Chukai (Malásia) foi influenciado pelas atividades humanas e por substâncias antropogênicos. Esse elemento foi depositado direta ou indiretamente, como operações de mineração, agricultura, pescaria, efluentes domésticos, combustão de combustível fóssil através da entrada pelo fluxo de rio.

Há evidências que demonstram a carcinogenicidade em seres humanos por cromo hexavalente (Cr(VI)) nas indústrias de cromato, de pigmento de cromato e em indústrias de cromagem. Existe poucas evidências da carcinogenicidade do ácido crômico e dicromato de sódio. Os efeitos da exposição ao cromo hexavalente incluem câncer respiratório, danos nos rins e irritação da pele (JOHNSON; SCHEWEL & GRAEDEL, 2006).

Trabalho realizado estuário do Canal da Passagem (Espírito Santo- Brasil), o cromo mostrou correlação positiva com carbono orgânico total e com carbonato de cálcio, indicando que ambos funcionam como transportadores para a deposição desse metal (COSTA *et al.*, 2015). No estuário do rio Espírito Santo (Porto Rico), estudo realizado indicou que as concentrações de cromo decresceram de montante a jusante,

mostrando a importância da fonte continental do elemento para o estuário (WILLIAMS & BLOCK, 2016).

2.6.2. CHUMBO

O chumbo (Pb) é um metal encontrado nas rochas minerais galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃). O teor médio do chumbo nos folhelhos da rocha sedimentar da crosta terrestre é 20 µg.g⁻¹ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Esse metal apresenta caráter tóxico para organismos vivos, pois não tem função biológica (SIMÕES, 2007). Contudo, tem a capacidade de se acumular no organismo, podendo causar efeitos nocivos principalmente em crianças por serem mais sensíveis à contaminação. A contaminação por chumbo causa alterações nos sistemas neurológico, hematológico, metabólico e cardiovascular (QUITERIO *et al.*, 2003) e pode ser incorporado aos organismos por meio de consumo alimentar e de bebidas alcoólicas, uso de cosméticos, brinquedos, medicamentos herbáceos, e de terapêuticas tradicionais chinesas e indianas (CAPITANI; PAOLIELLO & ALMEIDA, 2009).

Na indústria é muito utilizado, devido a suas características físico químicas, como baixo ponto de fusão (327 °C), densidade elevada, maleabilidade, altamente dielétrico, resistência a radiações ionizantes e formação de ligas com outros.

Para os sistemas terrestre superficiais, as fontes antrópicas do elemento podem ocorrer através da deposição atmosférica devido a queima de combustíveis em fontes móveis de poluição, ou em centros industriais (MENG *et al.*, 2008), como observado por vários autores que relacionaram a presença de chumbo como resultado emissão de gases de veículos que utilizam gasolina contendo aditivo antidetonante com base em chumbo e à detritos minerais da atividade mineradora, particularmente da extração de carvão (DUQUESNE *et al.*, 2006; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2015).

Esse elemento pode ser encontrado no sedimento associados à oxihidroxissulfatos primários e a fases minerais estáveis (fração residual) (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2006).

2.6.3. COBRE

O cobre (Cu) é um metal que ocorre em muitas formas, mas as condições que controlam sua deposição são altamente variáveis. A calcopirita (CuFeS₂) é o

mineral mais abundante e economicamente relevante de cobre (DOEBRICH, 2009), que pode ser encontrado, também, nos minerais cuprita (CuO_2) e malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$). O teor médio do cobre nos folhelhos é $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Foi observado que em estuários o cobre tende se concentrar em uma fração de tamanho de grão de $2 \mu\text{m}$, aparentemente relacionado a minerais de argila micácea, no curso superior dos rios (FARIA & SANCHEZ, 2000). Podendo exibir padrões decrescente da concentração do metal devido à diluição dos sedimentos, como observado nos Rios Tinto e Odiel (Espanha) (NELSON & LAMOTHE, 1993).

O cobre é essencial para o desenvolvimento das plantas e animais, pois atua em diversos processos fisiológicos na constituição de metaloenzimas (hemocianina e tirosinase), mas em altas concentrações torna-se prejudicial para a biodiversidade costeira (SIMÕES, 2007; WILLIAMS & BLOCK, 2016).

A toxicidade do cobre dissolvido pode ser reduzida pela complexação com matéria orgânica em corpos d'água, funcionando como um transportador para a deposição desse metal. Neste caso, o cobre complexado não está biologicamente disponível para o fitoplâncton (LIBES, 2009; COSTA *et al.*, 2015).

Historicamente, os rios foram identificados como a principal fonte de Cu para os estuários, como observado no em torno de Avonmouth e Cardiff (DUQUESNE *et al.*, 2006). As possíveis fontes antropogênicas de cobre incluem a liberação da pintura de barco anti-incrustante, uso de fungicidas na agricultura, usos de combustíveis fósseis, descargas industriais, mineração e esgoto não tratado (BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; WILLIAMS & BLOCK, 2016).

Estudo realizado com sedimentos do estuário do rio Kemaman (Malásia) por Kamaruzzaman & Ong (2009), identificaram valores de cobre próximos do valor de *background* da crosta terrestre sendo considerados de origem predominantemente terrígena e não impactados seriamente por uma atividade antropogênica.

2.6.4. NÍQUEL

O níquel (Ni) é um metal comumente extraído das rochas ultramáficas, como pentlandita ($(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$), pirrotita (Fe_{1-x}S , x variando de 0 a 0,2, e contendo 5% de Ni), garnierita ($(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$). O teor médio do Ni nos folhelhos é $68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

As suas características de alta dureza, ductilidade, estabilidade a altas temperaturas, resistência a corrosão e outros atributos industriais e estéticos favorecem o uso industrial (RECK *et al.*, 2008).

Esse metal é utilizado em diversas formas, como na fabricação de ligas metálicas, aços inoxidáveis, maquinaria industrial, construção e infraestrutura, transporte (com metade do uso na indústria automotiva), produtos metálicos e eletrodomésticos e eletroeletrônicos (RECK *et al.*, 2008).

Nutriente essencial em plantas e micro-organismos, como componente de várias enzimas (uréase) com papéis críticos no ciclo de carbono, nitrogênio e oxigênio. Embora a essencialidade do níquel permaneça em questão, em excesso pode causar efeitos deletérios em animais, como a inibição da troca de gás da regulação iônica e promoção do estresse oxidativo, quando o níquel está presente em forma biodisponível no ambiente (CAMERON & VANCE, 2014; BLEWETT & LEONARD, 2017).

A presença de níquel em estuário está relacionado a resíduos poluídos despejados pelas atividades industriais, esgoto de zonas urbanas e atividade mineradora (DUQUESNE *et al.*, 2006; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013).

Em pesquisas desenvolvidas em estuários mostraram que o níquel pode estar correlacionado positivamente com o carbonato de cálcio e com a matéria orgânica, indicando que estes componentes tem a função de transportador deposicional desse metal (HARIKUMAR & NASIR, 2010; COSTA *et al.*, 2015). No estuário de rio Espíritu Santo (Puerto Rico) foi observado que a concentração de níquel no sedimento decresceu de montante a jusante, devido ao distanciamento da fonte continental desse metal (WILLIAMS & BLOCK, 2016).

2.6.5. ZINCO

O zinco (Zn) é comumente encontrado na forma de mineral primário esfalerita (ZnS), a partir do qual a maior parte do zinco mundial é produzido. A smithsonita (ZnCO₃) e hemimorfita (Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O) são outros minerais onde pode ser encontrado o zinco. O teor médio do zinco nos folhelhos é 95 µg.g⁻¹ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Esse elemento é amplamente utilizado por possuir fortes propriedades anticorrosivas sendo utilizado na galvanização para evitar ferrugem, na produção de ligas utilizadas em automóveis, componentes elétricos e dispositivos domésticos. E,

na fabricação de borracha é utilizado óxido de zinco, bem como em pomada protetora de pele (DOEBRICH & KROPSCHOT, 2011).

Zinco é essencial para o desenvolvimento das plantas e animais, pois atuam em diversos processos fisiológicos, como componente de uma série de metaloenzimas, como a anidrase carbônica. Contudo, em altas concentrações o zinco torna-se prejudicial à saúde, causando fadiga, tonturas e neutropenia (SIMÕES, 2007; SAYYED JUNED & BHOSLE ARJUN, 2010). A toxicidade do zinco depende das características físico-químicas do meio aquático, como o pH e a dureza da água (REF).

Hoje, grande parte do zinco antropogênico encontrados em ambientes estuarinos é derivado da queima de combustíveis fósseis e desgaste de pneus de automóveis (DUQUESNE *et al.*, 2006, BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2015). Estudo realizado no estuário da Baía de Santos-SP (Brasil) as altas concentrações de zinco em amostras de sedimento indicaram que o ambiente está sofrendo alto impacto das atividades industriais e influência do porto (AMORIM *et al.*, 2007).

As distribuições espaciais do zinco em alguns estuários da Baía de Guanabara-RJ (Brasil), Baía de Tianjin Bohai (China) e nos estuários dos rios Tinto e Odiel (Espanha) mostraram decréscimo na concentração à medida que se distanciavam da parte montante do ambiente. Esse padrão de queda da concentração do metal pode estar relacionados à diluição dos sedimentos e descarga de esgoto terrestre pela água marinha, e por sofrer menos influência das cidades (FARIA & SANCHEZ, 2000; MENG *et al.*, 2008; NELSON & LAMOTHE, 1993).

3. OBJETIVO

3.1. GERAL

Determinar comparativamente a distribuição geoquímica de metais-traço nos sedimentos de dois estuários de macro maré, a Baía de São Marcos (BSM) e o Estuário do Rio Anil (ERA) e determinar os principais carreadores geoquímicos da deposição sedimentar destes metais de acordo com os diferentes usos das bacias adjacentes a estes estuários.

3.2. ESPECÍFICOS

- Caracterizar os parâmetros físicos e químicos da água: temperatura, salinidade, potencial Hidrogeniônico, oxigênio dissolvido, material particulado em suspensão da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Análise textural do sedimento dos canais da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Determinar os metais indicadores das condições de deposição sedimentar: Manganês (Mn), Ferro (Fe), Alumínio (Al) nas amostras dos sedimentos da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Determinar os metais traços: Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Zinco (Zn) e Níquel (Ni) nas amostras dos sedimentos da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Determinação dos teores de matéria orgânica (MO) e carbonatos de cálcios (CaCO_3) nos sedimentos da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Determinar os principais carreadores geoquímicos dos metais da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

- Classificar a qualidade do sedimento através de fator de enriquecimento dos metais da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil.

4. ÁREA DE ESTUDO

A Ilha do Maranhão está localizada na região de transição entre a semi-árido com a região amazônica, entre as coordenadas 02°23'00" - 02°47'00" S e 44°00'29" - 44°24'29" W. A ilha encontra-se no meio do Golfão Maranhense dividindo-o em Baía de São Marcos (Figura 1) e Baía de São José (AZEVEDO; FEITOSA; KOENING, 2008; SILVA *et al.*, 2014). Os municípios que compõem a ilha são: São Luís, São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa. A hidrografia da ilha é formada pelos rios Anil, Bacanga, Tibiri, Paciência, Maracanã, Calhau, Pimenta, Coqueiro e Cachorros (ARAÚJO; TELES & LAGO, 2009).

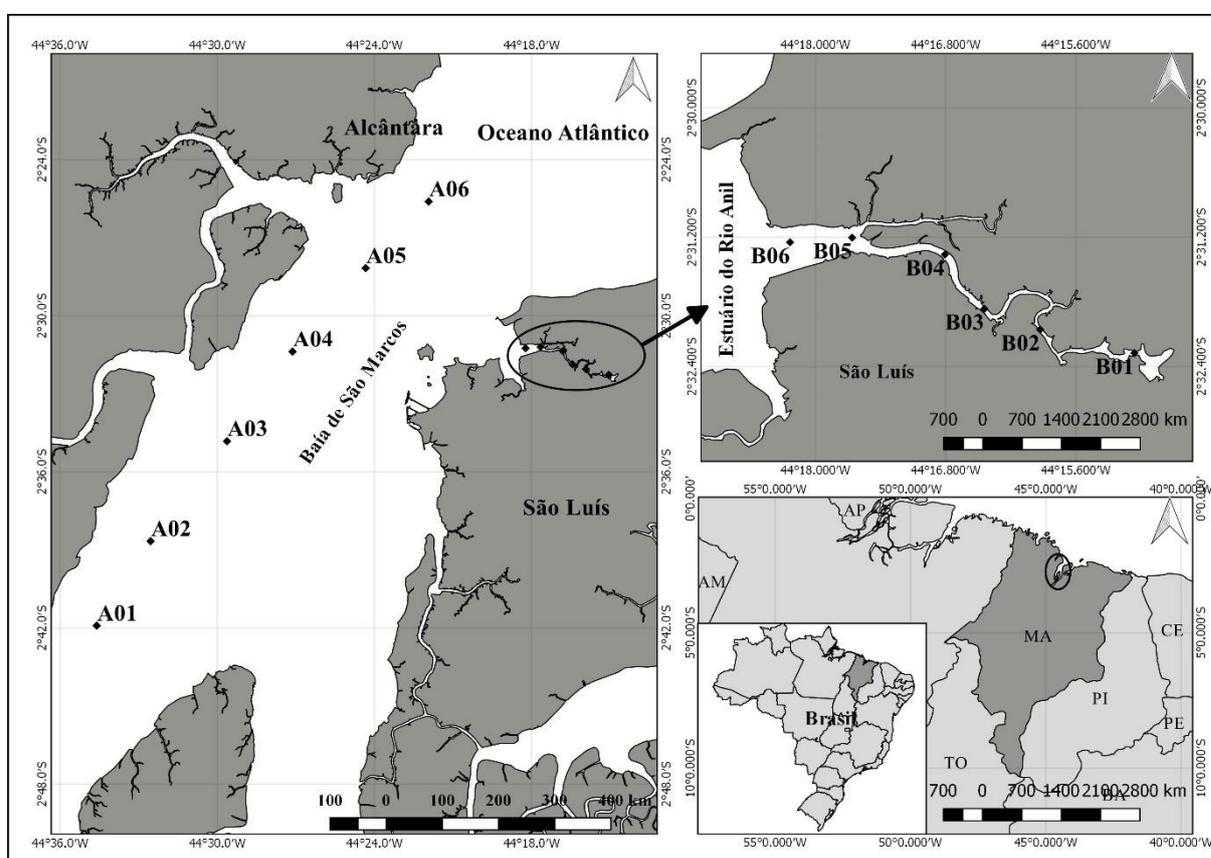


Figura 1. Mapa de localização dos 12 pontos de coletas na Baía de São Marcos-BSM (A01-A06) e no Estuário do Rio Anil- ERAI (B01-B06), na zona costeira do Maranhão, Brasil.

O clima do estado do Maranhão compreende uma transição entre o clima super úmido da Amazônia e o semiárido do nordeste, apresentando temperatura média de 26,7 °C – variando entre 23,4 °C e 31 °C - na capital São Luís e nas áreas adjacentes (SECID, 2014; TRANSPETRO, 2006).

A pluviosidade é distribuída em dois períodos característicos da região: um chuvoso e um seco, apresentando precipitação anual média de 2000 a 2200 mm. O período chuvoso é entre os meses de janeiro e junho, com índice pluviométrico médio de 325 mm mensais. Durante o período seco o índice pluviométrico médio é 50 mm mensais, variando entre os meses de julho e dezembro (EL-ROBRINI *et al.*, 2006; CVDR, 2011; SILVA *et al.*, 2016).

De acordo com Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), a pluviosidade mensal do período seco de 2016 esteve abaixo das médias históricas (1961 a 2016) para São Luís. As médias históricas mostraram precipitações para os meses de agosto, outubro e dezembro de 26,0, 6,3 e 67,5 mm respectivamente (Figura 2). As precipitações mensais registradas para os meses de agosto, outubro e dezembro em 2016 representaram porcentagens de 48,5, 100,0 e 36,4 % (respectivamente) abaixo da média histórica. Os meses citados foram os quais as campanhas amostrais do presente estudo foram realizadas.

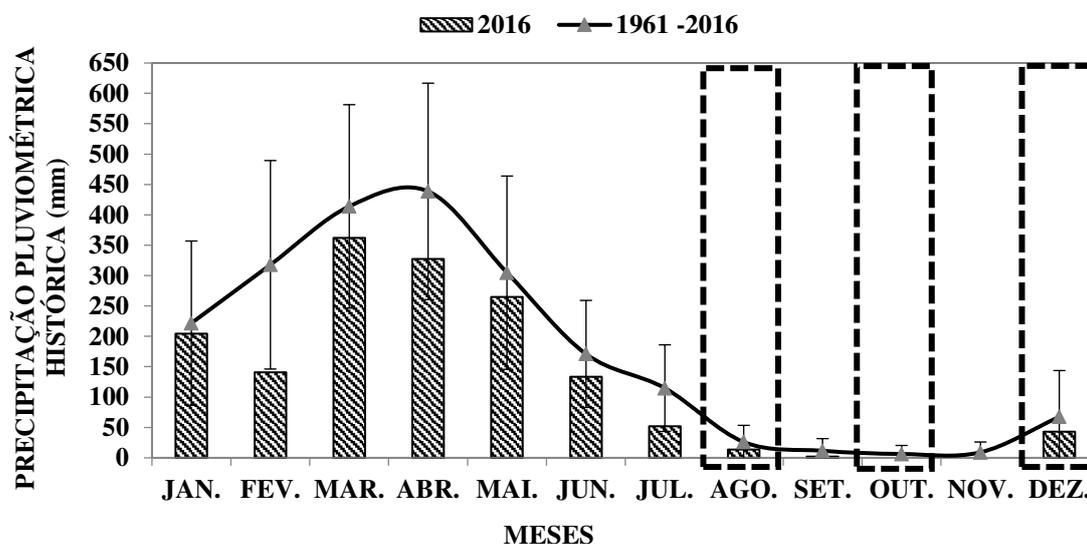


Figura 2. Médias históricas e desvio padrão das precipitações pluviométricas mensais (mm) para a região de São Luís, durante o período de 1961 a 2016 (INMET, 2016).

A circulação das águas da região é governada pelas variações de maré do tipo semidiurna com alturas máximas de 7 m, e apresenta correntes com velocidades 2,5 nós (CVDR, 2011). As correntes têm a direção N a NE, nas vazantes, e S a SE nas enchentes. Seus valores máximos ocorrem de 3 a 4 h após a preamar, nas vazantes, e de 2 a 3 h após a baixa-mar, nas enchentes, podendo atingir até 6 nós, o

que requer especial atenção para seus efeitos, com o navio navegando ou fundeado (DHN, 2013).

Nessa região encontra-se a maior área de manguezais brasileira, representando a maior parte da costa amazônica brasileira, que cobre uma área de cerca de 5.414,31 km² (RODRIGUES *et al.*, 2016). As árvores de manguezais podem chegar a 40 m de altura.

O domínio geomorfológico da área de estudo consiste na grande reentrância central do litoral do estado do Maranhão. Apresenta vasta planície flúvio marinha de topografia extremamente plana e praticamente ajustada ao nível de base geral. Essa unidade consiste em sedimentos inconsolidados de idade holocênica. Compõe-se de terrenos argilosos e ricos em matéria orgânica, com predomínio de Gleissolos Háplicos, Gleissolos Sálcos, Gleissolos Tiomórficos e Solos de Manguê (BANDEIRA, 2013).

4.1. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM

A Baía de São Marcos (BSM) recebe as maiores contribuições da bacia hidrográfica do Rio Mearim (Figura 3). Apresenta uma área de aproximadamente 99.000 km², correspondendo a pouco menos do 30 % do território estadual. Os principais rios que compõem a bacia são o próprio rio Mearim, Pindaré, Grajaú, das Flores e o do Corda. O Rio Mearim tem suas nascentes nas encostas setentrionais da Serra da Menina, em altitudes de 400 a 500 m aproximadamente, com curso total de aproximadamente 930 km. Abrange 83 municípios, sendo 50 inseridos totalmente na bacia e 69 tem a sua sede situada no interior da mesma (SECID, 2014; SOUSA, 2009).

De acordo com o censo demográfico realizado pelo IBGE (2010), a bacia hidrográfica do Rio Mearim apresentam população de aproximadamente de 2.072.902 habitantes, sendo 31,53 % do total da população maranhense. Dessa quantidade 53,94 % da população estão localizadas na zona urbana e 46,05 % na zona rural. A média da densidade demográfica dos municípios é de 31 hab.km².

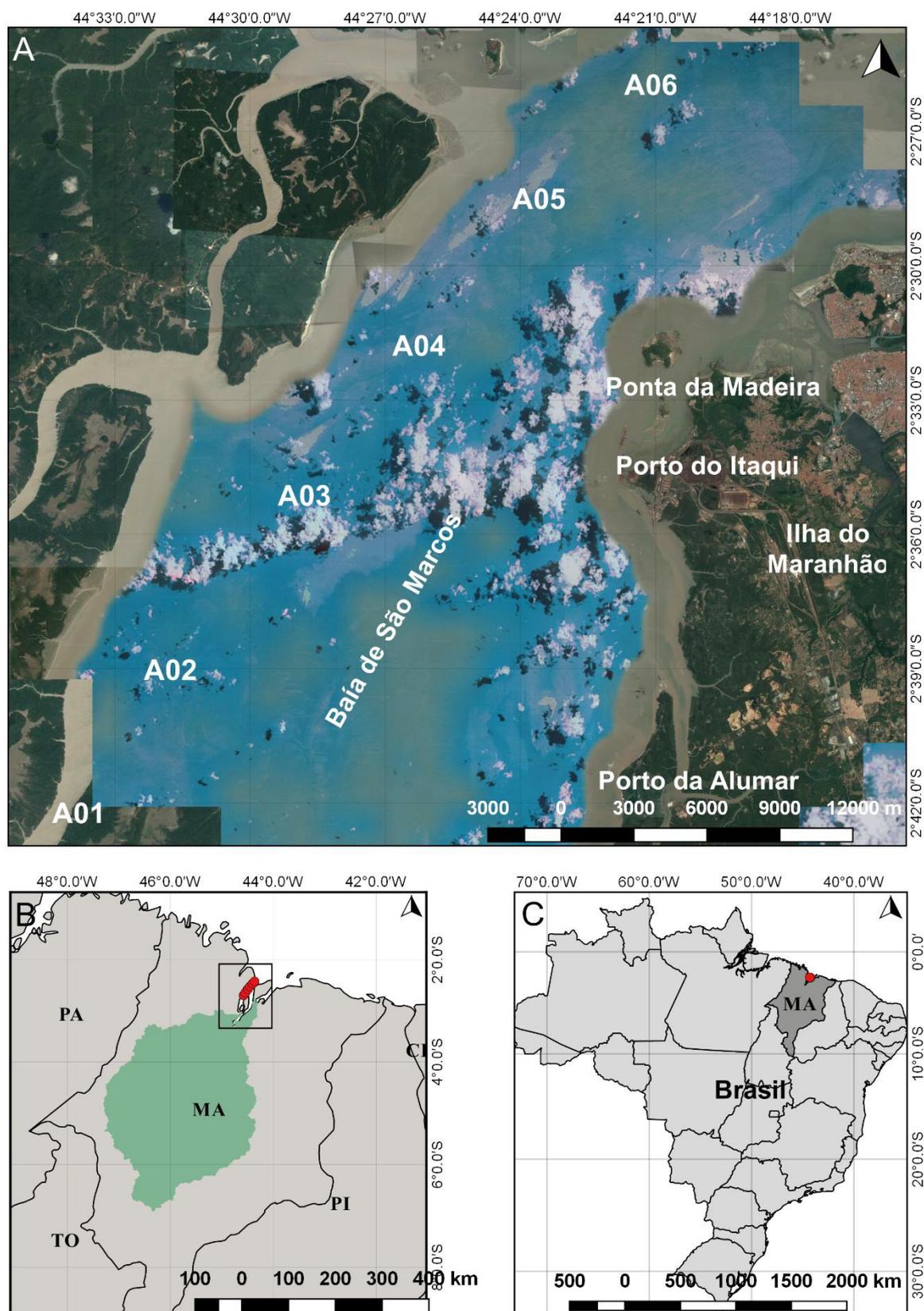


Figura 3. Localização dos pontos de coletas na A) Baía de São Marcos-BSM (A01- A06) na foz da B) bacia hidrográfica do Rio Mearim, C) Maranhão, Brasil.

O baixo Mearim estende-se desde Porto Seco das Mulatas até a foz, na Baía de São Marcos, onde se bifurca em dois braços que contornam a ilha dos Caranguejos. A partir do município de Arari, no Golfão Maranhense, suas margens tornam-se alagadiças e pantanosas. A extensão da propagação das marés se estende a mais de 200 km a montante da sua foz, sendo responsável pelo alargamento do rio (IBGE, 1997).

A Baía de São Marcos tem um canal central bem definido, com profundidades de até 97 m. Apresenta uma taxa de descarga fluvial de $10 \text{ km}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ (JENNERJAHN *et al.*, 2010). O canal serve como via navegável para as principais instalações portuárias: Porto de São Luís, Porto de Itaqui, terminal Ponta da Madeira e da Alumar. O terminal da Ponta da Madeira está passando por uma expansão para aumentar sua capacidade de exportação para 235 milhões de toneladas por ano de ferro mineral, tornando-se o porto com o maior volume de carga no Brasil. Além da exportação de minério, a região possui moinhos de aço e alumínio, que representam a principal força motriz da região (GONZÁLEZ-GORBEÑA; ROSMAN & QASSIM, 2015).

A Baía de São Marcos apresenta uma barra muito ampla que estende entre a ponta Pirajuba e a ponta do Araçagy, que estreita até a foz do Rio Mearim. O ambiente apresenta canais com grandes profundidades, margens baixas e algumas pequenas elevações na ilha do Maranhão (DHN, 2013).

As formações sedimentares e seus aspectos litológicos Suíte Intrusiva Tromaí – localizada próxima a Baía de São Marcos, na foz do Rio Mearim e é representada por um conjunto de rochas ígneas como o tonalito, o granito e o granodiorito (BANDEIRA, 2013). A região apresenta solos do tipo Neossolos Quartzarênicos profundos, Latossolos Vermelhos Escuros e solos hidromórficos encontrados ao longo das planícies e são os de menor erodibilidade na bacia. (SECID, 2014).

Nessa bacia hidrográfica há ocorrências de esfalerita e galena, com ou sem pirita e barita, e associações geoquímicas anômalas de Zn-Pb- Cu-Ba em sedimentos de corrente, foram identificadas em rochas da Formação Codó. Os sulfetos ocorrem, às vezes, com quartzo e barita, como cimento em brechas carbonáticas, ou substituindo intraclastos, ou de forma disseminada em porções porosas de arenitos argilosos (BANDEIRA, 2013).

Há registro também de depósitos de alumínio no noroeste do Maranhão, nos municípios de Bom Jardim e Itinga do Maranhão. Os depósitos possuem reservas estimadas em 182,2 Mt de bauxita metalúrgica e 4,0 Mt de bauxita refratária (BANDEIRA, 2013). A empresa Alumar (consórcio de Alcan, Alcoa e BHP Billiton) realizava o refino da bauxita, contudo as atividades foram suspensas no ano de 2015.

4.2. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ANIL

O Estuário do Rio Anil (ERA) está localizado a noroeste da ilha, que apresenta uma área de 40,94 km², 33,39 km de perímetro e 12,64 km de extensão (Figura 4). A rede hidrográfica desta bacia é formada pelos rios Anil, Jaguarema, pelos igarapés do Vinhais, Jaracati, da Jansen, da Camboa, córregos da Alemanha, do Barreto dentre outros de menor expressão (SECTUR, 2014). Durante o período das chuvas (janeiro a junho), predominam a lixiviação e/ou erosão pluvial e durante o período de estiagem (julho a dezembro), a dessecação e erosão eólica (ALCÂNTARA, 2004).

A população residente é estimada em 250.000 habitantes. Em 2005, a urbanização da bacia hidrográfica do Rio Anil recobria 65,2 % dos solos. Observa-se ao longo do rio o crescimento urbano com a grande presença de palafitas que devastam os manguezais, alteram seu equilíbrio e poluem as águas, comprometendo todo o ecossistema (MARTINS & LOPES, 2009; SECTUR, 2014; SILVA *et al.*, 2014).

Ocorre também o desmatamento das margens, aterramento do canal e despejo de esgoto doméstico direcionados para corpos d'água superficiais, canais, galerias da rede pluvial, áreas baixas alagadas e manguezais (MENDES; CASTRO & VIEGAS, 2015; SECTUR, 2014). Estima-se que a vazão de esgoto bruto que alcança o rio Anil e seus afluentes é de 485,77 L.s⁻¹ sem qualquer tipo de tratamento. Que podem causar doenças como infecções intestinais e doenças de pele (MARTINS & LOPES, 2009).

A bacia do Rio Anil apresenta um consumo de água pela indústria de 14.728 m³.s⁻¹. A vazão de água necessária para consumo doméstico, em 2010, foi estimada em 314.081,40 m³.h⁻¹. No rio são realizadas prática de atividades pesqueiras, lavagem de roupas e catação de caranguejos nos mangues (SILVA *et al.*, 2005; VIEIRA; PEREIRA, 2016).

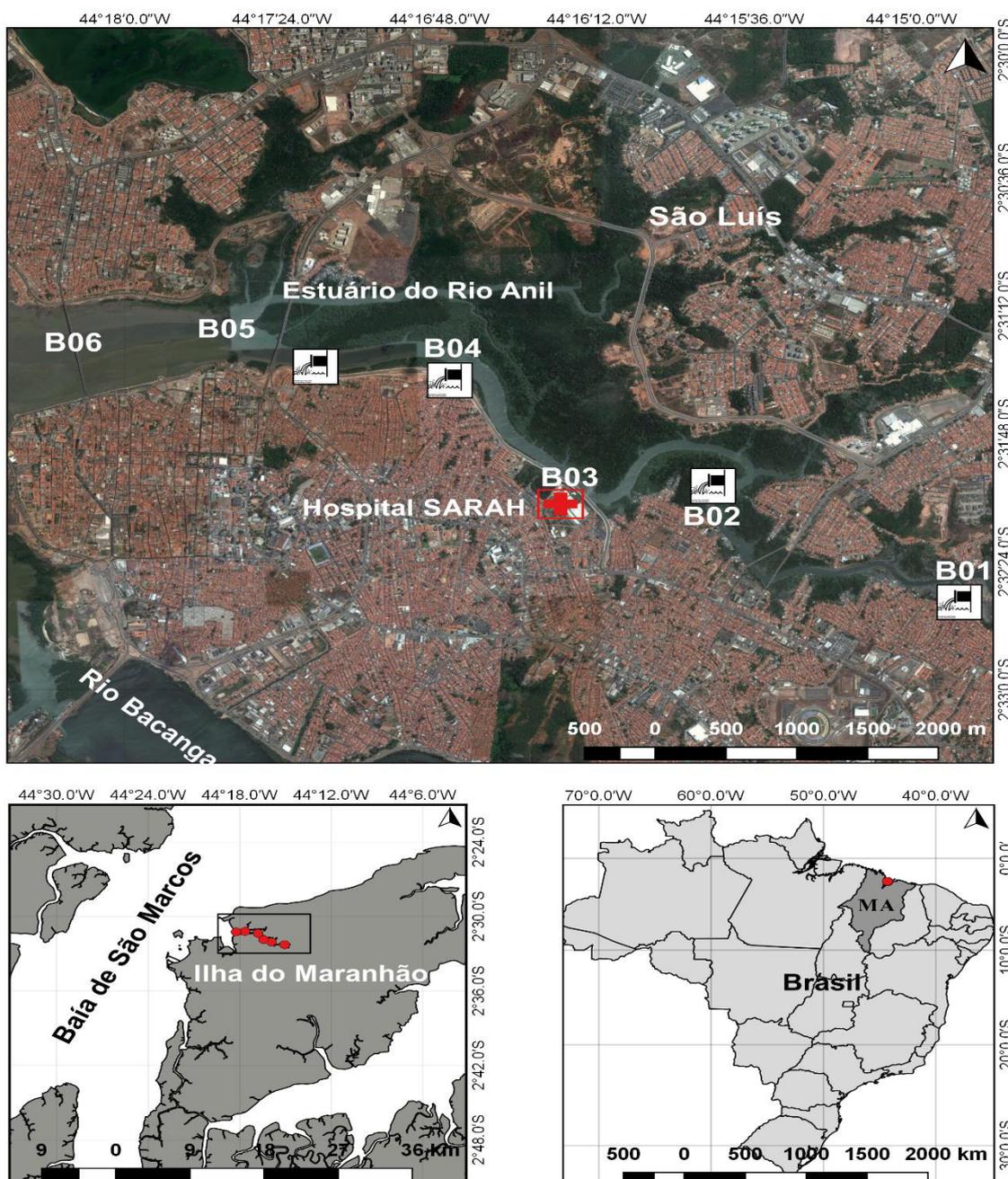


Figura 4. Localização dos pontos de coletas no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) na Ilha do Maranhão.

A geologia da Ilha do Maranhão apresenta pacote de camadas sedimentares areno-argilosas que se depositaram na região cratônica da Bacia Costeira de São Luís ao longo dos períodos Cretáceo e Quaternário – entre 1 e 135 milhões de anos – constituído, principalmente, pelas formações geológicas Itapecuru e Barreiras. Na Formação Barreiras, a litologia é constituída por arenitos inconsolidados, vermelhos e amarelados, siltitos amarelados a ocre e argilitos

caolínicos. Nos clásticos há ocorrências de conglomerados de matacões e blocos de arenito médio a grosso, quartzoso, ferruginizados. Formação Itapecuru apresenta uma litologia que varia muito, tanto lateral como verticalmente, desde uma série de arenitos amarelo-avermelhados finos, arenitos-siltitos acimentados, calcíferos, friáveis, até argilas (SOUSA, 2000).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. CAMPANHAS AMOSTRAIS

As coletas amostrais foram realizadas duas campanhas amostrais na BSM (agosto e dezembro/2016) e duas no ERA (outubro e dezembro/2016). Foram determinados 6 pontos amostrais ao longo de cada ambiente, totalizando 12 pontos. As coordenadas geográficas dos pontos de coletas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos pontos de coletas na Baía de São Marcos-BSM (A01- A06) e no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06).

Ambientes	Pontos	Latitude	Longitude
Baía de São Marcos	A01	02°41'54,60"S	44°34'36,30"W
	A02	02°38'40,02"S	44°32'32,94"W
	A03	02°34'49,02"S	44°29'38,04"W
	A04	02°31'22,90"S	44°27'07,80"W
	A05	02°28'10,26"S	44°24'20,34"W
	A06	02°25'36,66"S	44°21'55,98"W
Estuário do Rio Anil	B01	02°32'16.51"S	44°15'03.61"W
	B02	02°32'03.43"S	44°15'55.72"W
	B03	02°31'51.80"S	44°16'26.61"W
	B04	02°31'21.64"S	44°16'48,44"W
	B05	02°31'12.20"S	44°17'39.68"W
	B06	02°31'14.84"S	44°18'14.01"W

Com a garrafa de *van Dorn* (Figura 5A) de 5 L foram coletadas duplicatas de amostras de águas superficiais em frascos de polietileno de 500 mL (para a determinação do material particulado em suspensão) sendo conservadas refrigeradas em isopor com gelo até as análises laboratoriais. Nas campanhas realizadas no BSM foi utilizado o aparelho CTD (Exo2 Multiparameter Sonde, YSI, Ohio, USA) para a medições *in situ* da temperatura, salinidade (Figura 5B). O potencial Hidrognênico e oxigênio dissolvido da camada superficial da coluna d'água foram medidos utilizando-se a sonda multiparamétrica portátil (Hanna HI-9811-5, *Hanna Instruments* Portugal, Pova de Varzim, POR) presente na Figura 5C, para a medição dos mesmos parâmetros citado acima.

Com o auxílio da draga *Gibbs* (Figura 5D) foram efetuados dois lançamentos por ponto para a coleta dos sedimentos superficiais em locais permanentemente cobertos pela água, totalizando 48 amostras de sedimentos. As

amostras foram devidamente armazenadas e lacradas em sacos de polietileno com capacidade volumétrica de 3 L, os quais foram transportados para o Laboratório de Biogeoquímica Costeira da Universidade Federal do Ceará para as análises granulométricas, determinações dos metais, matéria orgânica e carbonatos nos sedimentos.

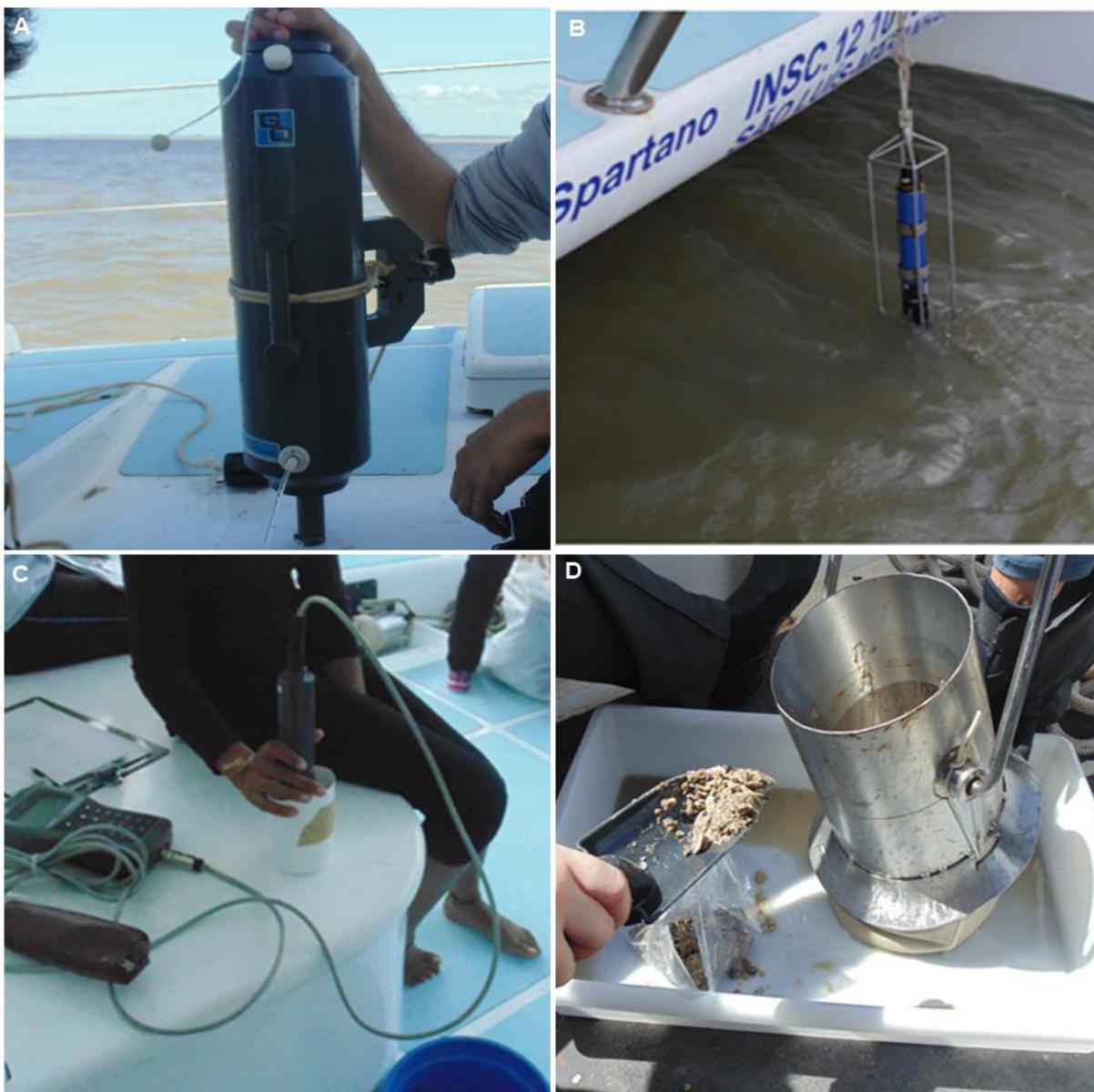


Figura 5. Equipamentos utilizados durante as campanhas amostrais. Sendo A) Garrafa de van Dorn para a coleta de água. B) aparelho CTD e C) Sonda multiparamétrica portátil para as medições dos parâmetros físicos e químicos da coluna d'água e D) draga Gibbs para a coleta dos sedimentos.

5.2. ANÁLISES LABORATORIAIS

5.2.1. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) NA ÁGUA

Os materiais particulados em suspensão (mg.L^{-1}) nas águas estuarinas foram determinados por medida gravimétrica, segundo as metodologias descritas por Strickland; Parsons (1972) e APHA (2001).

Os filtros utilizados foram de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro e porosidade nominal de 2,0 μm (ou menor). Os quais foram lavados com o auxílio de um aparato de filtração com água destilada e secos em estufa a 100 °C por 1 h. Posteriormente, passaram por ignição em forno mufla (modelo EDG 3P-3 7000) a temperatura de 550 °C por 15 minutos, resfriados em dessecador até atingir temperatura ambiente, depois pesados em balança analítica, com precisão de $\pm 0,0001$ g.

A amostras de água coletadas foram homogeneizadas e transferidas com uma proveta graduada para o aparato de filtração com o filtro de fibra pré-pesados. Após a filtração da amostra com a bomba a vácuo (300 a 350 mmHg), os filtros foram removidos com o auxílio de uma pinça, dobrados e colocados em placas de Petri, devidamente identificadas. Os filtros foram colocados em estufa a 100 °C por 1 h, sendo resfriado em dessecador e pesado em balança analítica, com precisão de $\pm 0,0001$ g, repetindo o processo de secagem e pesagem até peso constante.

A diferença entre o peso final e o inicial forneceu o peso do sólido total em suspensão para um exato volume filtrado, com resultados em mg.L^{-1} , conforme a Equação 1 a seguir:

$$MPS (\text{mg} . \text{L}^{-1}) = \frac{(B - A) \times 1000}{\text{Volume da amostra}} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:

A = Peso do filtro (mg);

B = Peso do filtro + Resíduo seco (mg).

5.2.2. ANÁLISE TEXTURAL E DIAGRAMA DE PERJUP DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos foram secos em estufa com temperatura máxima de 60 °C, para impedir a volatilização dos metais traços. Em seguida, as amostras foram desagregadas e armazenadas em recipientes de polietileno vedados e limpos. A

análise textural foi determinada por peneiramento de 100 g de amostra em um conjunto de peneiras com malhas de nylon que variavam de 2,83 mm à 0,062 μm , sendo agitadas com o auxílio de um agitador eletromagnético (modelo 220 V, BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda, Caieiras, Brasil) durante 15 min. Toda a análise foi realizada com duplicata das amostras. Os dados estatísticos obtidos da análise textural foram a média, mediana, seleção (desvio padrão) e assimetria de acordo com a classificação de Folk & Ward (1979) fornecido pela versão personalizada do pacote R "*rysgran*" (GILBERT; CAMARGO & SANDRINI-NETO, 2015).

Os resultados da análise textural foram representados no diagrama de Pejrup (1988). O diagrama triangular é utilizado como indicador simples das condições hidrodinâmicas do ambiente com base com o conteúdo de areia, silte e argila no sedimento. Quanto maior a porcentagem de grão na fração fina, menos os flocos foram quebrados e mais calmas as condições hidrodinâmicas.

O triângulo é dividido em quatro seções hidrodinâmicas (I a IV) que indicam condições cada vez mais violentas, variando de baixa, moderada, alta e muito alta. Além disso, as linhas de conteúdo constante de areia são utilizadas para divisão porque o teor de areia de um sedimento é adequado para uma classificação textural. Desta forma, o triângulo é dividido em quatro classes de texturas, indicando diminuição do teor de areia no sedimento. As porcentagens de areia variam de A a D, sendo A (90- 100%), B (50- 90%), C (10- 50 %) e D (0- 10 %).

5.2.3. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS

O teor de matéria orgânica (MO) no sedimento foi determinado de acordo com a metodologia de Loring & Rantala (1992), a qual é determinada por gravimetria através da perda por ignição. Os cadinhos de porcelana utilizados foram secos em um forno mufla (modelo 3P-3 7000, EDG, São Carlos, Brasil) a temperaturas de 450 °C por 4 h para a eliminação de qualquer tipo de contaminante. Após resfriarem, os cadinhos foram pesados na balança analítica (modelo AY220, SHIMADZU, Tóquio, Japão) e os valores dos pesos anotados. Posteriormente, foram pesadas 2 g de amostra nos cadinhos. As amostras foram calcinadas no forno mufla a 450 °C por 16 h. Após o resfriamento, os cadinhos foram pesados e anotados os pesos finais. As amostras foram analisadas em duplicatas e os teores de matéria orgânica (MO) foram obtidos pela seguinte Equação 2:

$$MO (\%) = \frac{mc \times 100}{ms}$$

Equação 2.

Sendo:

mc = Massa perdida após calcinação;

ms = Massa do inicial do sedimento.

5.2.4. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONATO DE CÁLCIO NOS SEDIMENTOS

O teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) no sedimento foi determinado pela metodologia gravimétrica de Loring & Rantala (1992). Foram pesadas 2 g de sedimento, previamente secas e maceradas, dentro de um sistema fechado. O sistema é composto por um erlenmeyer, contendo um tubo de vidro com fundo chato com 5 mL de ácido clorídrico (HCl 4 N). O erlenmeyer é fechado com uma rolha de borracha equipada com um tubo de vidro contendo cloreto de cálcio (CaCl_2). O tubo de vidro é vedado com lã de vidro das extremidades, para garantir que a umidade externa não entre no sistema e para o dióxido de carbono (CO_2) saia do sistema durante a digestão do carbonato.

A massa total do sistema foi pesada em uma balança analítica e anotado o valor. O HCl é derramado dentro do sistema sobre a amostra e deixado por 2 h em uma mesa agitadora orbital (Modelo NT 155, Nova Técnica, Piracicaba, Brasil). O sistema é pesado novamente para calcular a perda da massa do sedimento, que se refere ao teor de carbonato de cálcio presente na amostra.

O procedimento foi repetido com um 0,1000 g de carbonato de cálcio (CaCO_3), com grau de pureza 99,9 %, para analisar a exatidão da metodologia utilizada. Também foi realizado o branco do sistema, contendo apenas o HCl com o tubo de vidro. As amostras dos sedimentos foram analisadas em duplicatas e os teores de carbonato foram obtidos pela seguinte Equação 3:

$$\text{CaCO}_3 (\%) = \left(\frac{(P_a - P_b)Q \times 0,100}{\text{Peso da amostra seca}} \right) \times 100$$

Equação 3.

Onde:

P_a = Perda da massa da amostra;

P_b = Perda da massa do branco do sistema;

Q = Perda da massa do padrão.

5.2.5. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS

A digestão pseudo-total dos metais no sedimento seguiu a metodologia descrita em Aguiar; Marins & Almeida (2007) que possui maior sensibilidade analítica para a determinação de metais nas frações lábeis dos sedimentos e que, segundo os autores, não interferiu na interpretação geoquímica dos resultados de interesse ambiental (referentes àqueles elementos que não são estritamente litogênicos). Na balança analítica (*SHIMADZU*, modelo *AY220*, Tóquio, Japão) foram pesadas 2,0 g das amostras de sedimento na fração de < 2 mm em tubos digestores de teflon. A escolha desta fração granulométrica ocorreu devido ao baixo teor de finos das amostras. Toda a análise foi realizada com duplicata das amostras. Nos tubos digestores foram adicionados 10 mL de uma solução de *aqua regia* (HCl: HNO₃, 3:1) a 50 %. Os tubos digestores foram fechados e levados para o forno micro-ondas (modelo *Mars Xpress Technology inside*, CEM Corporation, Matthews, Estados Unidos), com as configurações descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Configuração do forno micro-ondas para a extração dos metais dos sedimentos, utilizando temperatura máxima de $175 \pm 5^\circ\text{C}$.

Etapas	Descrição	Potência Inicial (W)	Tempo (min)	Potência Final (W)
1 ^a	Pré-aquecimento	1600	10	1600
2 ^a	Aquecimento	1600	20	1600
3 ^a	Resfriamento	0	5	0

Após a digestão, os extratos dos tubos digestores foram transferidos para tubos falcons devidamente identificados. Para a transferência total do conteúdo, os tubos digestores foram lavados com uma solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,2 % e os volumes transferidos e avolumados com exatidão para os respectivos tubos falcons devidamente identificados.

As concentrações dos metais nos sedimentos (Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Zn e Ni) foram obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS) (modelo *AA 6200*, *SHIMADZU*, Tóquio, Japão). O aparelho foi previamente calibrado com as soluções padrões dos metais (1000 ppm, MERCK KGaA, Darmstadt, Alemanha) na solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,2 %, utilizando as faixas de concentrações descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Faixas de concentrações das curvas de calibração dos metais quantificados pela Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS).

Metal	Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹)
Al	5,0- 20,0
Fe	1,0- 6,0
Cu	0,05- 4,0
Cr	0,1- 2,0
Zn	0,1- 1,0
Ni	0,1- 2,0
Mn	1,0- 4,0
Pb	0,1- 3,0

O espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama (AAS) foi manuseado de acordo com as instruções do fabricante para cada metal determinado. Para a produção da chama de baixa temperatura ($T_{\max} = 2250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) foi utilizada a combinação de oxidante/combustível de ar-acetileno. Para os metais que produzem óxidos refratários, durante a determinação, foi utilizada a combinação de óxido nitroso-acetileno (N_2O - acetileno) que produz chama de alta temperatura ($T_{\max} = 2850 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

As concentrações finais dos metais extraídos das amostras de sedimentos foram calculadas a partir da absorbância detectada pelo espectrofotômetro, corrigidas pelos fatores de diluições dos extratos (Equação 4). Os resultados aceitos das concentrações dos metais nos sedimentos tiveram como critério o coeficiente de variação inferior a 20 %. Em caso de variação superior, as amostras foram novamente analisadas para corrigir erros grosseiros na determinação analítica.

$$Me (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{C \times V \times f}{m} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde:

C= Concentração obtidas através da curva de calibração do metal;

V= Volume total do extrato;

f= Fator de diluição do extrato original;

m= Massa da amostra do sedimento.

O limite de detecção (Equação 5) do equipamento foi calculado para cada um dos metais através da multiplicação do desvio padrão estimado entre os eixos (x, y) da curva de calibração e o fator três, dividido pela sensibilidade da reta de regressão obtida da curva de calibração (MILLER; MILLER, 2010).

$$LD_{equip.} = \frac{(s * 3)}{S} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde:

s= Desvio Padrão estimado entre os eixos (EPADYX);

S= Sensibilidade da reta da regressão linear da curva de calibração (coeficiente angular da reta);

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

A exatidão da metodologia utilizada foi testada com o material de referência de sedimento estuarino NIST-1646a (*National Institute of Standards & Technology*), que apresentam valores certificados para o Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Zn e referenciado para o e Ni, como descrito na Tabela 4.

As porcentagens de recuperação foram calculadas em relação ao valor referenciado e certificado para cada um dos metais no material de referência do sedimento estuarino NIST-1646^a. O material de referência tem o objetivo de calibrar a instrumentação e avaliar a confiabilidade de métodos analíticos para determinação de elementos principais, menores e vestígios em sedimentos estuarinos com matrizes semelhantes. O material é baseado em resultados obtidos por métodos definitivos ou por dois ou mais métodos analíticos independentes. Os valores de recuperação foram determinados com a Equação 6 abaixo.

$$Rec (\%) = \left(\frac{C}{X - \sigma} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6.}$$

Onde:

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

X= valor certificado ou referenciado do NIST-1646a;

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

Os valores obtidos e as porcentagens de recuperação do material de referência estão presentes na Tabela 4. Os óxidos refratários apresentaram os menores percentuais de recuperação como observado em estudo anterior (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007), mas como avaliado por estes autores estas frações não afetam a interpretação geoquímica de interesse ambiental.

Tabela 4. Valores certificados, referenciados, os valores obtidos e as recuperações da extração do material de referência de sedimento estuarino (NIST-1646a) para os metais analisados. Os resultados são em $\mu\text{g.g}^{-1}$ exceto Al e Fe (%).

Metais	Valor	Valor Certificado	Valor obtido	Recuperação %
Al	Certificado	2,297 \pm 0,018	0,81 \pm 0,34	48,26 \pm 1,61
Fe	Certificado	2,008 \pm 0,039	1,42 \pm 0,25	72,43 \pm 12,88
Cu	Certificado	10,01 \pm 0,34	8,15 \pm 0,34	84,69 \pm 3,55
Cr	Certificado	40,9 \pm 1,9	20,33 \pm 4,30	52,12 \pm 11,03
Zn	Certificado	48,9 \pm 1,6	33,62 \pm 2,11	71,06 \pm 4,45
Pb	Certificado	11,7 \pm 1,2	7,68 \pm 2,81	65,70 \pm 17,24
Mn	Certificado	234,5 \pm 2,8	132,76 \pm 20,0	57,30 \pm 8,63
Ni	Referenciado	23,00	16,33 \pm 1,17	71,00 \pm 5,1

5.2.6. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Um software com pacote estatístico foi utilizado para o desenvolvimento das análises estatísticas dos parâmetros do presente estudo. O Teste t de *Student* foi aplicado para comparar as concentrações dos metais nos sedimentos entre as campanhas amostrais e entre os ambientes (DUQUESNE et al., 2006). Esse teste também informa qual significativas são as diferenças entre as médias. O intervalo de confiança utilizado foi 95 % ($p < 0,05$). Quando o p calculado foi maior que 0,05, isso indica que não houve variação significativa entre as médias.

A análise multivariada de agrupamento (Análise de Cluster) foi aplicada para determinar a similaridade entre os parâmetros ao longo dos estuários entre os períodos sazonais. Os parâmetros utilizados nessa análise foram os dados de sedimentos: CaCO_3 , MO e as concentrações de metais.

Essa técnica é usada para classificar objetos ou casos em grupos relativamente homogêneos chamados de agrupamentos ou conglomerados. Assim, os objetos em cada agrupamento tendem a ser semelhante entre si, mas diferentes de objetos em outros agrupamentos.

Os dados foram padronizados através da subtração de um valor de uma variável (conjunto de dados) a sua média e dividido o resultado pelo desvio padrão do conjunto ou variável. A técnica de agrupamento hierárquico de Ward foi aplicada para obter uma matriz simétrica de similaridade através do quadrado da distância Euclidiana (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007).

5.2.7. FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento (EF) foi utilizado para determinar teores anômalos dos metais em sedimentos e potencialmente indicar anomalias de origem antropogênica. As anomalias foram determinadas através do fator de enriquecimento (Equação 7) calculado para cada um dos metais-traço avaliados neste estudo (WILLIAMS & BLOCK, 2016), utilizando como valores de base (*background* geoquímico) valores médios encontrados nos folhelhos da crosta terrestre, visto que são desconhecidos os valores de base (*background* geoquímico) dos metais na costa do Maranhão.

O Al foi utilizado como normalizador devido a correlação com a fração fina e os outros metais do presente estudo.

$$FE = \left\{ \frac{Metal(x)/Metal(i)}{Metal(ref.x)/Metal(ref.i)} \right\} \quad \text{Equação 7}$$

Onde

Metal(x) = Concentração do metal no sedimento da área de estudo;

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

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

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

A partir do fator de enriquecimento, a qualidade do sedimento foi classificada de acordo com a Tabela 5 (APRILE & BOUVY, 2008; TAYLOR, 1964):

Tabela 5. Classificação da qualidade do sedimento através dos valores do fator de enriquecimento (FE).

Valor de FE	Qualidade do sedimento
<1	Sem enriquecimento
1 < 3	Enriquecimento menor
3 < 5	Enriquecimento significativo
5 < 10	Enriquecimento moderado à grave
10 < 25	Enriquecimento grave
25 < 50	Enriquecimento muito grave
50	Enriquecimento extremamente grave

6. RESULTADOS

6.1. PROPRIEDADES FÍSICO E QUÍMICA DA ÁGUA

Os valores mínimos, máximos, média e desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos medidos e analisados da superfície da coluna d'água, estão descritos na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6. Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão dos parâmetros físicos e químicos na superfície no Baía de São Marcos (BSM) e no Estuário do Rio Anil (ERA) durante o período seco de 2016. D.P.= Desvio padrão.

Ambiente	Valor	Temperatura (°C)	Salinidade (g.kg ⁻¹)	pH	OD (μmol.kg ⁻¹)	MPS (mg.L ⁻¹)
Baía de São Marcos	Mínimo	28,01	29,49	7,71	121,56	105,88
	Máxima	30,64	37,62	8,05	191,25	583,00
	Média	28,69	33,74	7,95	146,28	332,48
	D.P.	0,65	2,84	0,12	24,06	160,16
Estuário do Rio Anil	Mínimo	28,17	18,18	7,85	73,75	55,25
	Máxima	28,94	35,79	8,22	181,56	191,25
	Média	28,55	32,17	8,04	122,76	109,90
	D. P.	0,28	4,88	0,13	36,71	45,12

A temperatura da água superficial apresentou valores médios de $28,69 \pm 0,65$ °C no BSM (Figura 6A) e de $28,55 \pm 0,28$ °C no ERA (Figura 6B). Nota-se que as temperaturas em todas as campanhas foram quase homogêneas em ambos os ambientes. O teste t indicou que não houve variação significativa da temperatura entre as campanhas da BSM ($p=0,481$) e no ERA ($p=0,089$), e nem entre os ambientes ($p=0,498$).

Os valores médios de salinidade mensurados nos corpos d'água foram de $33,74 \pm 2,86$ g.kg⁻¹ no BSM (Figura 6C) e de $32,17 \pm 4,88$ g.kg⁻¹ no ERA (Figura 6D). O BSM exibiu um gradiente horizontal de montante a jusante ao longo do estuário, mostrando variabilidade significativa entre as campanhas ($p=0,00006062$). O ERA também exibiu gradiente horizontal de montante à jusante, tendo na 1ª campanha uma alta variabilidade com salinidades $16,07$ g.kg⁻¹ e de $6,23$ g.kg⁻¹ na 2ª campanha. Observa-se que a 1ª campanha apresentou os menores valores em comparação a 2ª campanha em ambos os ambientes, não mostrando variabilidade significativa entre as campanhas ($p=0,267$). Em comparação da BSM e ERA também não foi observado variabilidade significativa ($p=0,345$).

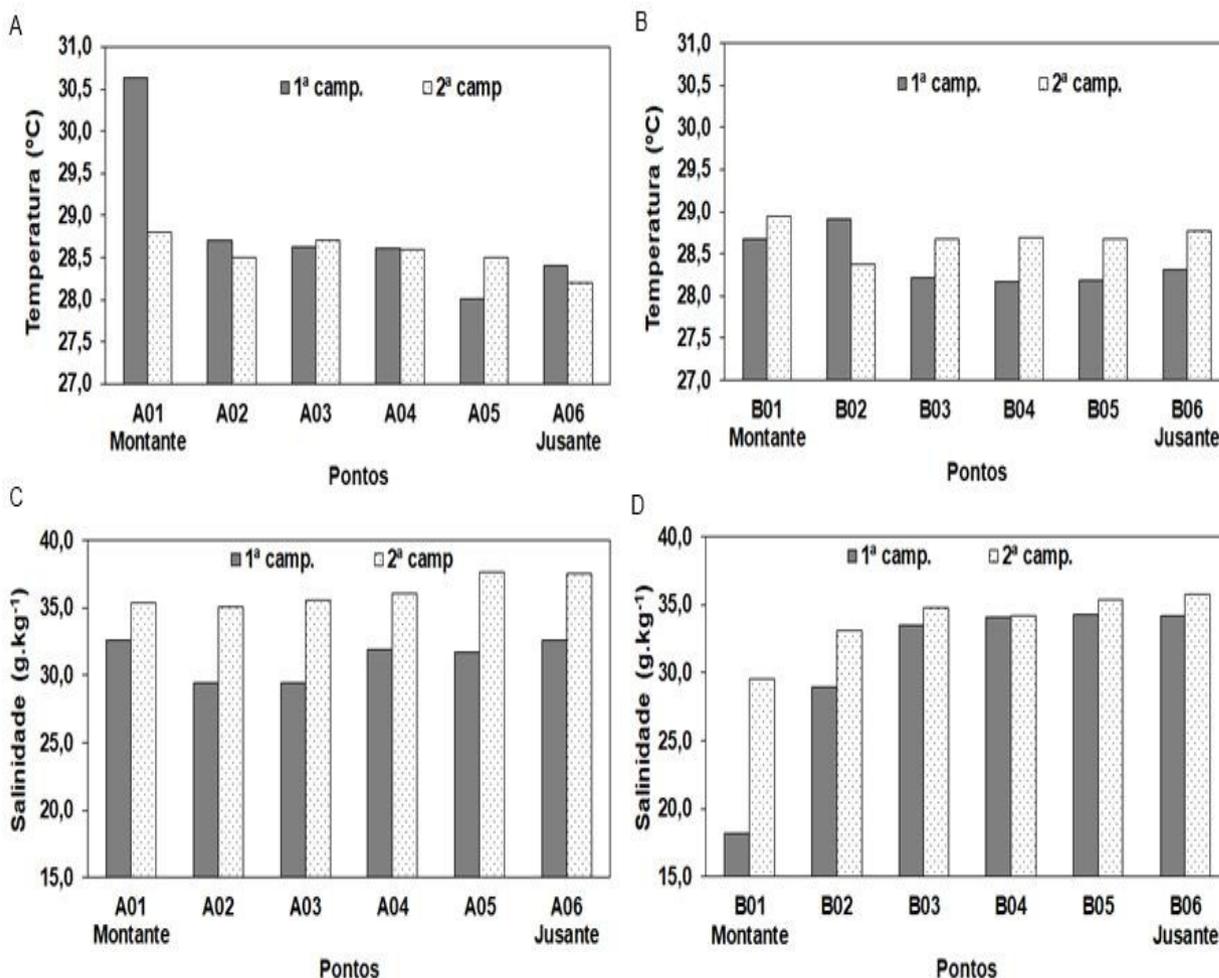


Figura 6. Distribuição espacial e temporal da temperatura (°C) e salinidade (g.kg⁻¹) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) e D) Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.

O pH encontrado nos ambientes apresentou valores médios de $7,95 \pm 0,12$ no BSM (Figura 7A) e de $8,04 \pm 0,13$ no ERA (Figura 7B), variando de neutro à básico. Os maiores valores foram obtidos no ERA durante a 2ª campanha, apresentando um aumento de montante a jusante, mostrando variabilidade significativa de entre as campanhas ($p=0,038$). Na BSM o pH apresentou pouca variabilidade ao longo do ambiente, sem variabilidade significativa entre as campanhas ($p=0,130$). Em comparação a BSM e ERA também não foi observado variação significativa ($p=0,077$).

Os OD mensurados mostraram valores médios na BSM (Figura 7C) de $332,48 \pm 160,16 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ e de $191,25 \pm 109,90 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ no ERA (Figura 7D). Os maiores valores de OD mensurados foram obtidos na 1ª campanha. Durante a 2ª campanha, o OD apresentou pouca variabilidade entre os pontos de ambos os ambientes. Observa-se que o OD no ERA exibiu distribuição espacial inverso entre as

campanhas. O teste t indicou que não houve variabilidade significativa entre as campanhas da BSM ($p=0,054$) e o ERA apresentou variabilidade ($p=0,010$). Em comparação a BSM e ERA também não foi observado variação significativa ($p=0,076$).

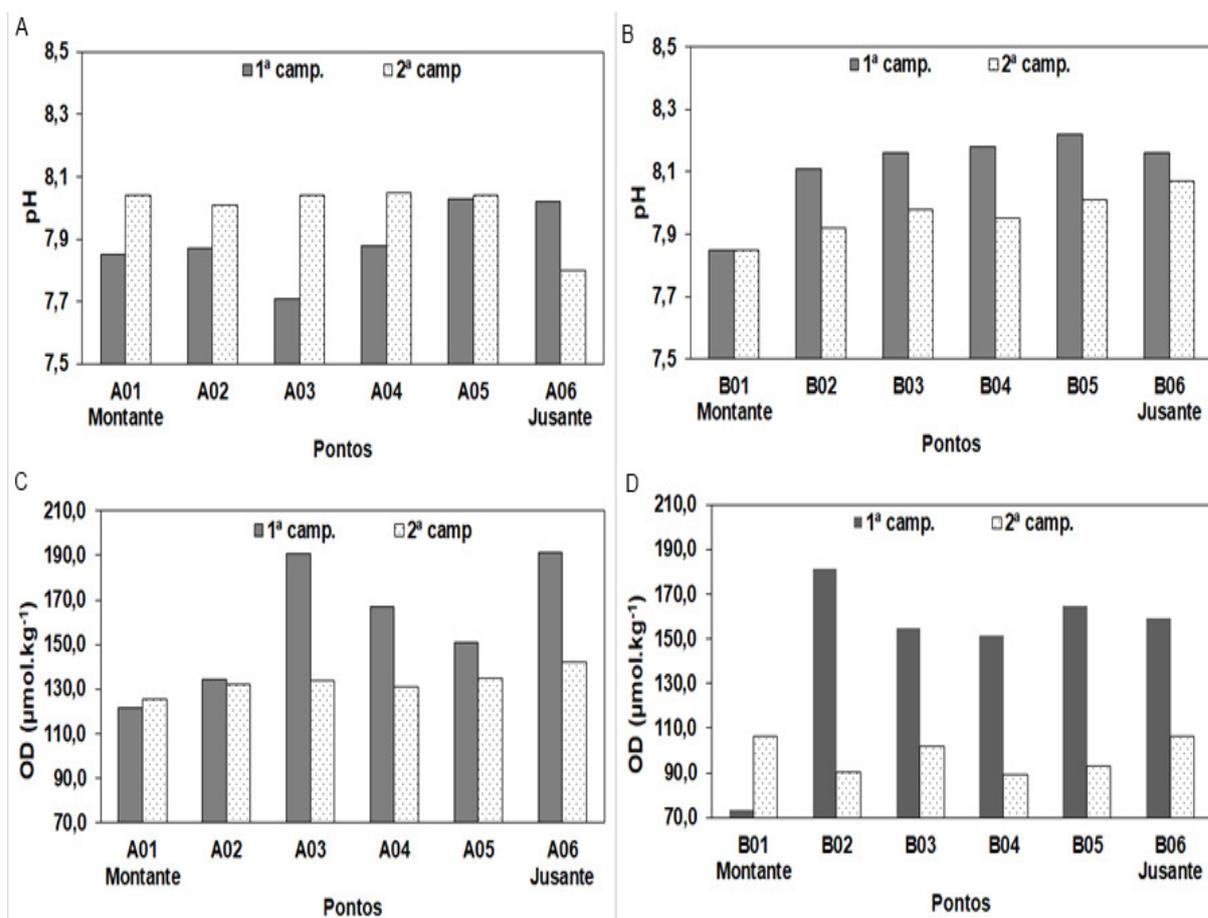


Figura 7. Distribuição espacial e temporal do potencial Hidrogeniônico- pH, oxigênio dissolvido- OD ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) e D) no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.

Os maiores valores de MPS foram encontrados no BSM (Figura 8A), com valor médio de $332,48 \pm 160,16 \text{ mg.L}^{-1}$, em ambas as campanhas. O valor médio no ERA foi de $109,9 \pm 45,12 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 8B). A distribuição espacial nos dois ambientes foi semelhante entre as campanhas. O teste t indicou que não houve variabilidade significativa entre as campanhas da BSM ($p=0,991$) e o ERA apresentou variabilidade ($p=0,014$). Em comparação a BSM e ERA também foi observado variação significativa para o MPS ($p=0,00013$).

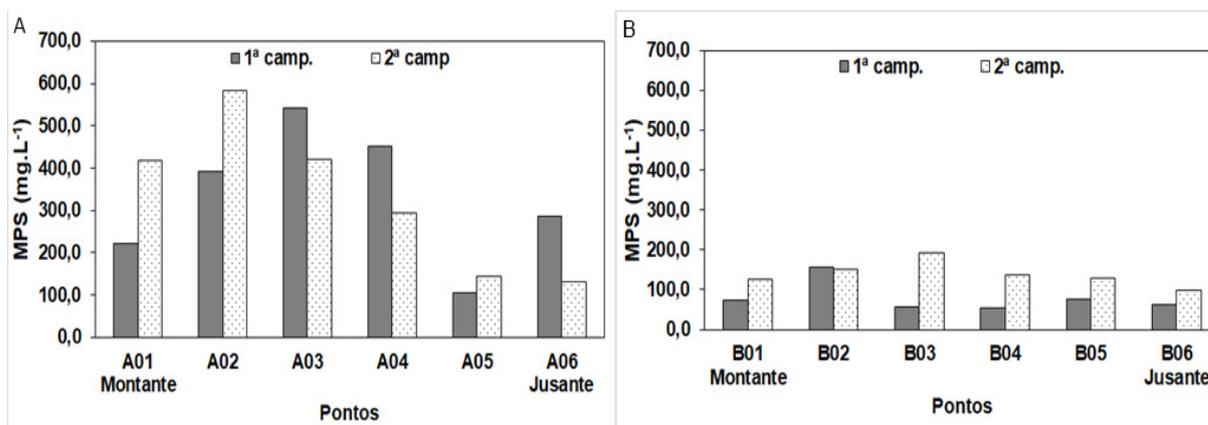


Figura 8. Distribuição espacial e temporal do material particulado em suspensão MPS (mg.L⁻¹) da água superficial dos pontos de coletas ao longo do A) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e do B) no Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante o período seco de 2016.

6.2. CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL E INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA DE PERJUP

Nos dois estuários, o resultado da análise textural do sedimento mostrou a predominância da fração granulométrica (< 2 mm) classificada como areia. Sendo que na BSM, a areia representou 94,76 a 99,58 % do total do sedimento, entre as duas campanhas. No ERA, a areia representou 92,44 a 99,09 % do sedimento entre as campanhas amostrais.

Na BSM, a porcentagem da fração granulométrica < 63 µm obteve porcentagem média de 0,81 %, correspondente a fração do silte a argila. O sedimento apresentou aumento da granulometria de montante à jusante, em ambas as campanhas. Os sedimentos nos pontos A01 e A02 foram classificados como areia fina e como areia média nos demais pontos. Os pontos A01 e A02 foram os únicos que obtiveram fração granulométrica < 63 µm suficientes para análises laboratoriais (Tabela 7).

No ERA, a fração correspondente ao silte e argila (fração granulométrica < 63 µm) exibiu porcentagem 2,22 % em ambas as campanhas. O sedimento nessa região mostrou decréscimo na granulometria ao longo do ambiente. Na porção à montante, os pontos B01, B02 e B03 apresentaram classificação de areia média e nos pontos B04 e B05 de areia fina, em todas as campanhas. Apenas o ponto B06 variou de areia muito fina para fina de uma campanha para outra. Nos diagramas de Pejrup para a BSM 1ª campanha (Figura 9A) e 2ª campanha (Figura 9B) e para o ERA 1ª campanha (Figura 10A) e 2ª campanha (Figura 10B) é possível observar a

predominância da areia, indicativo de que os ambientes em estudo apresentam uma hidrodinâmica muito alta.

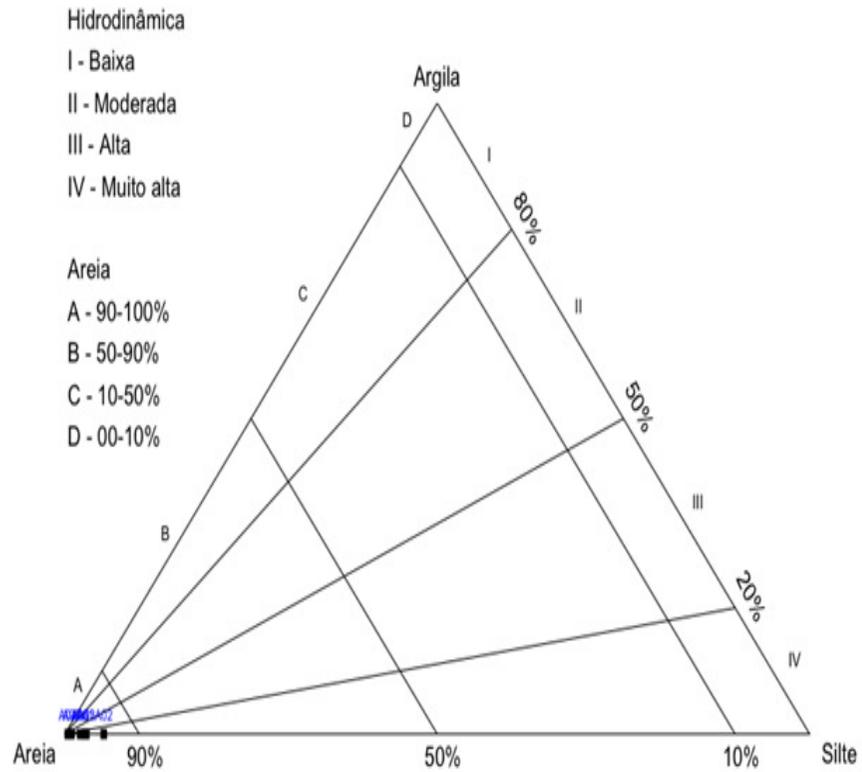
A classificação da seleção do sedimento (Tabela 7) no BSM variou entre moderadamente selecionado (A02, A03 A06) e moderadamente bem selecionado (A01, A04 E A05) na 1ª campanha. Durante a 2ª campanha, os pontos A03, A04 e A05 foram classificados como bem selecionado. Na 1ª campanha do ERA, os pontos B01, B02 e B03 foram classificados como pobremente selecionado, B04 como moderadamente selecionado e B05 como moderadamente bem selecionado. Enquanto na 2ª campanha, a classificação dos pontos B01 e B02 foram alterados para moderadamente selecionado e B03 para bem selecionado.

A assimetria do sedimento (Tabela 7) no BSM na 1ª campanha teve a classificação de muito positiva no A01, negativa no A02, aproximadamente simétrica nos pontos A03, A04 e A05 e positiva no A06. Durante a 2ª campanha, a classificação dos pontos foi alterada para aproximadamente simétrica no A02 e A06, negativa no A03, A04 e A05. Na 1ª campanha do ERA, os pontos A01, A02 e A03 foram classificados como negativos, e aproximadamente simétricos nos pontos A04, A05 e A06. Na 2ª campanha, todos os pontos foram classificados como negativos.

Tabela 7. Classificação textural dos parâmetros estatísticos utilizando a análise de FOLK & WARD (1957) para as 12 estações de amostragem na Baía de São Marcos (BSM) e Estuário do Rio Anil (ERA) durante o período seco de 2016. Camp. (Campanha), MBS (Moderadamente bem selecionada), MS (Moderadamente selecionada), BS (Bem selecionada) e PS (Pobremente selecionada).

Ambiente	Camp.	Ponto	Classificação da Média	Classificação da Seleção	Classificação da Assimetria
Baía de São Marcos	1^a	A01	Areia fina	MBS	Muito positiva
		A02	Areia fina	MS	Negativa
		A03	Areia média	MS	Aprox. simétrica
		A04	Areia média	MBS	Aprox. simétrica
		A05	Areia média	MBS	Aprox. simétrica
		A06	Areia média	MS	Positiva
	2^a	A01	Areia fina	MBS	Muito positiva
		A02	Areia fina	MS	Aprox. simétrica
		A03	Areia média	BS	Negativa
		A04	Areia média	BS	Negativa
		A05	Areia média	BS	Negativa
		A06	Areia média	MS	Aprox. simétrica
Estuário do Rio Anil	1^a	B01	Areia média	PS	Positiva
		B02	Areia média	PS	Positiva
		B03	Areia média	PS	Positiva
		B04	Areia fina	PS	Aprox. simétrica
		B05	Areia fina	MS	Aprox. simétrica
		B06	Areia muito fina	MBS	Aprox. simétrica
	2^a	B01	Areia média	MBS	Negativa
		B02	Areia média	MBS	Negativa
		B03	Areia média	BS	Negativa
		B04	Areia fina	PS	Negativa
		B05	Areia fina	MS	Negativa
		B06	Areia fina	MBS	Negativa

A



B

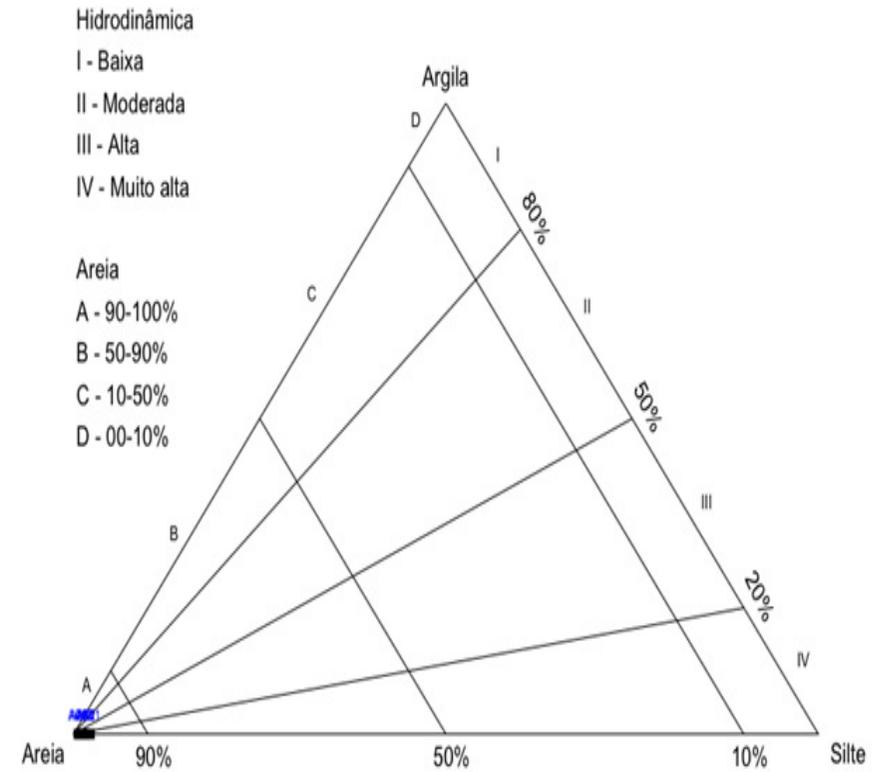
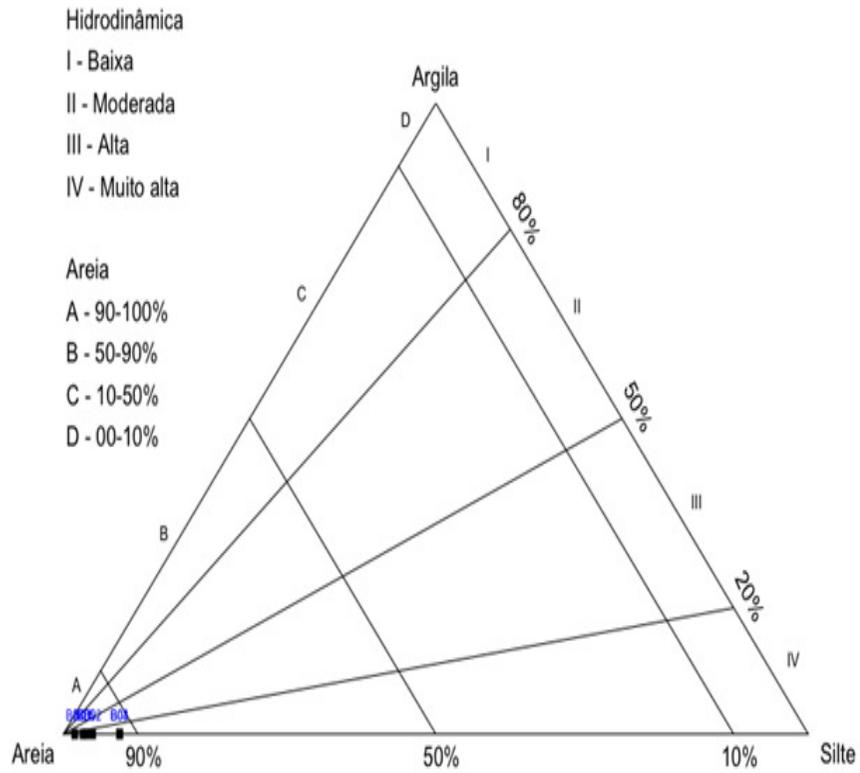


Figura 9. Diagrama classificativo de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo da Baía de São Marcos- BSM durante a A) 1ª campanha e B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.

A



B

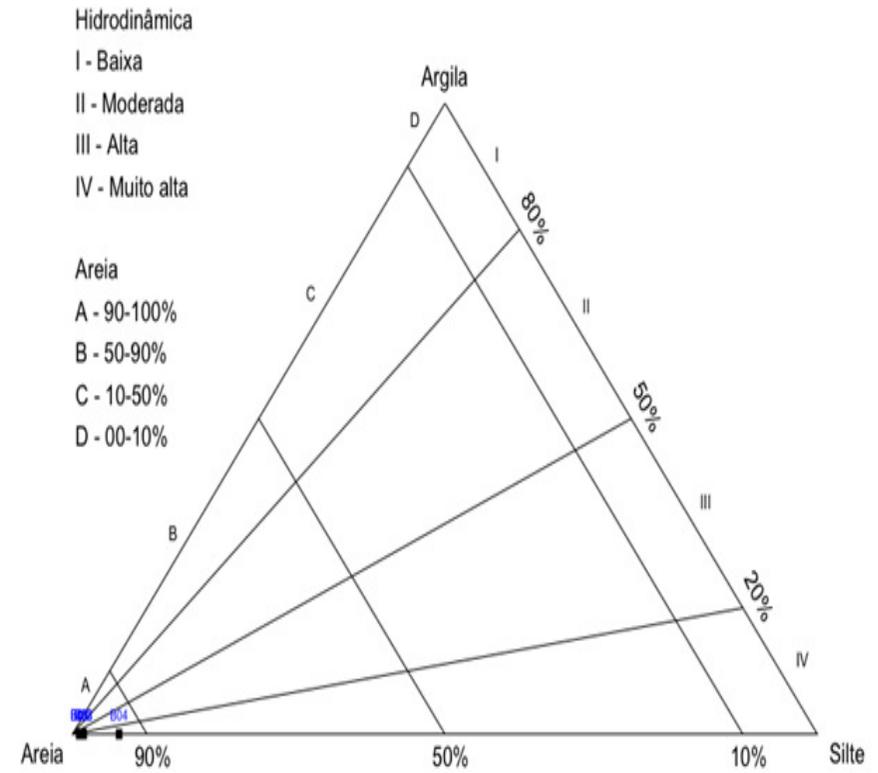


Figura 10. Diagrama classificativo de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do Estuário do Rio Anil- ERA durante a A) 1ª campanha e B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.

6.3. TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO

Os teores de MO nos sedimentos avaliados foram semelhantes entre as duas campanhas da BSM, com variação de 0,61 a 3,62 %. Os maiores teores foram observados no ponto A02 (Figura 11A). O teste t indicou que não houve variabilidade significativa entre as campanhas na BSM ($p=0,5686$). Os valores de MO do sedimento no ERA (Figura 11B) foram maiores em comparação com os observados na BSM, sendo o ponto B01 da 1ª campanha o de maior teor de MO observado. A variação do MO nesse ambiente foi de 0,93 a 16,53 %, mostrando variabilidade significativa entre as campanhas ($p=0,006$). O teste t também indicou significativa variabilidade entre os ambientes ($p=0,008$).

A variação dos teores de CaCO_3 presentes nas amostras de sedimento foram de 1,02 a 1,74 % no BSM (Figura 11C) e de 0,60 a 7,57 % no ERA (Figura 11D). Os maiores valores foram obtidos na 1ª campanha do ERA. O teste t indicou que não houve variabilidade significativa entre as campanhas no ERA ($p=0,206$). Os percentuais de CaCO_3 no BSM não apresentaram variabilidade significativa entre as duas campanhas ($p=0,3967$). Em comparação os ambientes, foi observado variabilidade significativa ($p=0,0361$).

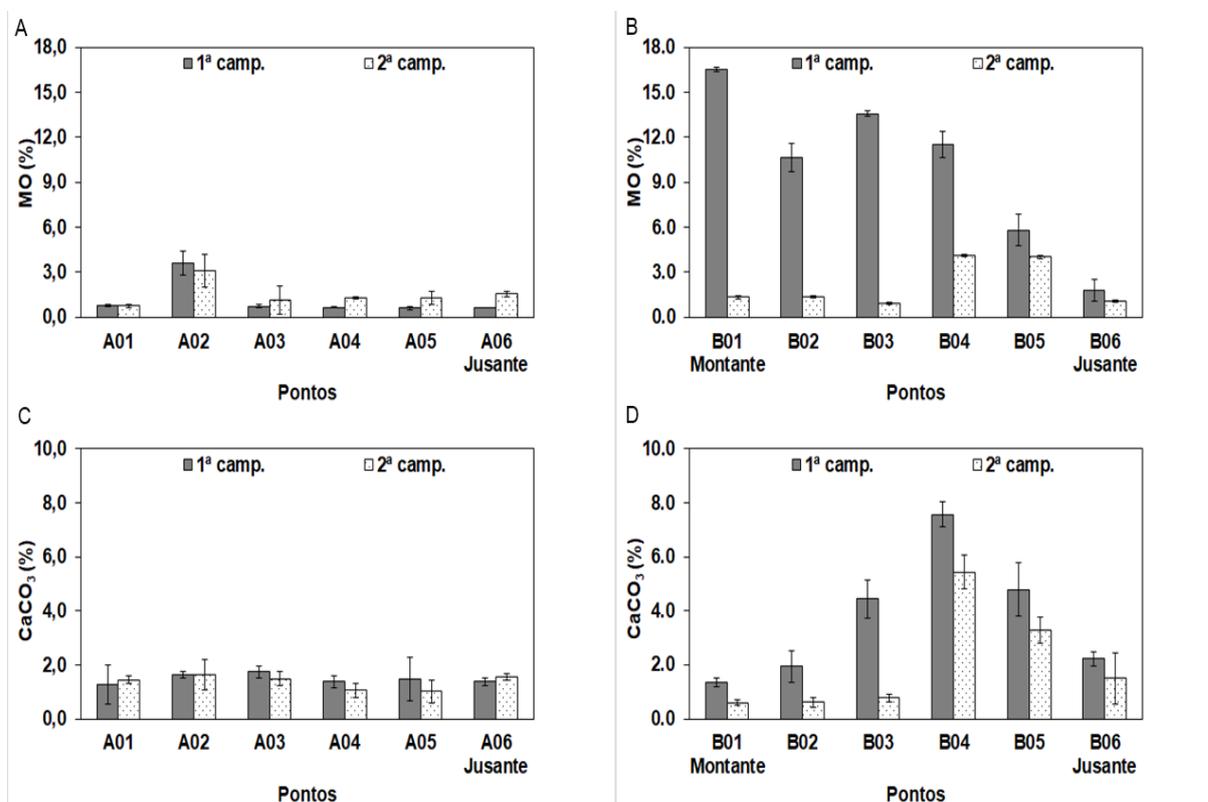


Figura 11. Distribuição espacial e temporal dos teores de matéria orgânica –MO (%) e carbonato de cálcio - CaCO_3 (%) dos sedimentos dos pontos de coletas ao longo de A) e C) Baía de São Marcos- BSM (A01- A06) e de B) e D) Estuário do Rio Anil- ERA (B01- B06) durante as campanhas no período seco de 2016.

6.4. TEORES DOS METAIS NOS SEDIMENTOS

Os limites de detecções do método para cada metal estão descritos na Tabela 8 e foram considerados satisfatórios quando comparados aos de outros estudos (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007; PASSOS *et al.*, 2011).

Tabela 8. Limite de detecção do aparelho para os metais. Os resultados são em $\mu\text{g.g}^{-1}$ exceto Al e Fe (%).

Metal	Limite de Detecção
Cr	1,23
Pb	1,34
Cu	0,57
Ni	1,21
Zn	3,55
Mn	18,16
Fe	0,05
Al	0,05

No geral, as maiores concentrações dos metais no sedimento foram obtidas no ERA em comparação a BSM, quando comparados os resultados obtidos nas determinações da fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$ e $< 63 \mu\text{m}$. Observa-se que na BSM o ponto A02 apresentou os maiores teores em comparação aos demais em ambas as campanhas. O ERA exibiu uma distribuição espacial decrescente de montante a jusante em ambas campanhas nas frações analisadas do presente estudo, obtendo os maiores valores do ponto B01 ao B04.

A concentração média dos metais, na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, entre as duas campanhas em cada ponto, estão presente na Tabela 9. Os valores dos metais n BSM, em geral, seguiram a ordem decrescente de: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu}$ em ambas campanhas do BSM. Enquanto no ERA, a 1ª campanha apresentou, em geral, a seguinte ordem decrescente: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu}$, enquanto na 2ª campanha exibiu, em geral, a ordem de $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ apontando uma mudança da composição dos sedimentos entre estas campanhas, para esta fração granulométrica.

Tabela 9. Valores das concentrações médias, desvio padrão (D.P.) e mínimo (Mín.) e máximo (Máx.) dos metais por ponto de coleta na fração granulométrica <2mm entre as duas campanhas na Baía de São Marcos e no Estuário do Rio Anil durante o período seco de 2016.

Ambiente	Ponto	Valor	Al (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Baía de São Marcos	A01	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,21 \pm 0,06 (0,16 - 0,26)	0,31 \pm 0,03 (0,29 - 0,34)	134,43 \pm 0,29 (134,22 - 134,63)	4,3 \pm 0,03 (4,28 - 4,33)	2,47 \pm 0,73 (1,93 - 2,98)	0,81 \pm 0,28 (0,61 - 1,01)	1,80 \pm 0,38 (1,53 - 2,07)	5,46 \pm 0,40 (5,17 - 5,73)
	A02	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	1,02 \pm 0,27 (0,83 - 1,21)	0,62 \pm 0,01 (0,61 - 0,64)	307,62 \pm 143,17 (206,38 - 408,86)	10,12 \pm 0,54 (9,74 - 10,51)	6,06 \pm 1,22 (5,19 - 6,93)	3,59 \pm 0,25 (3,41 - 3,77)	5,64 \pm 0,11 (5,56 - 5,73)	16,52 \pm 1,54 (15,43 - 17,62)
	A03	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,15 \pm 0,01 (0,15 - 0,17)	0,75 \pm 0,37 (0,48 - 1,01)	653,31 \pm 434,23 (346,26 - 960,35)	1,72 \pm 0,90 (1,08 - 2,36)	3,98 \pm 2,11 (2,49 - 5,48)	0,61 \pm 0,14 (0,51 - 0,71)	2,53 \pm 0,91 (1,88 - 3,18)	5,00 \pm 0,53 (4,62 - 5,37)
	A04	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,18 \pm 0,02 (0,16 - 0,19)	0,66 \pm 0,13 (0,57 - 0,76)	436,30 \pm 24,48 (418,98 - 453,61)	1,81 \pm 0,15 (1,70 - 1,92)	2,69 \pm 0,70 (2,13 - 3,25)	0,47 \pm 0,23 (0,312 - 0,64)	2,70 \pm 0,33 (2,47 - 2,95)	5,51 \pm 0,15 (5,41 - 5,62)
	A05	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,17 \pm 0,03 (0,15 - 0,19)	0,54 \pm 0,16 (0,42 - 0,66)	287,45 \pm 10,22 (280,22 - 294,68)	1,85 \pm 0,21 (1,70 - 2,00)	3,50 \pm 1,55 (2,41 - 4,60)	0,42 \pm 0,05 (0,39 - 0,47)	2,23 \pm 0,08 (2,18 - 2,29)	5,63 \pm 0,44 (5,32 - 5,95)
	A06	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,13 \pm 0,08 (0,08 - 0,19)	0,60 \pm 0,35 (0,35 - 0,85)	384,03 \pm 6,50 (379,43 - 388,63)	1,27 \pm 0,20 (1,27)	4,30 \pm 0,86 (3,69 - 4,92)	0,55 \pm 0,03 (0,53 - 0,57)	2,05 \pm 0,37 (1,79 - 2,31)	4,43 \pm 0,46 (4,10 - 4,76)
Estuário do Rio Anil	B01	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	3,91 \pm 4,89 (0,45 - 7,37)	1,89 \pm 1,84 (0,58 - 3,19)	187,93 \pm 233,905 (22,54 - 353,33)	21,66 \pm 20,46 (7,20 - 36,14)	19,67 \pm 23,29 (3,19 - 36,14)	11,88 \pm 9,40 (5,23 - 18,53)	9,72 \pm 10,07 (2,60 - 16,84)	46,22 \pm 43,72 (15,31 - 77,14)
	B02	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	2,56 \pm 2,84 (0,54 - 4,57)	1,84 \pm 1,53 (0,75 - 2,92)	195,82 \pm 233,91 (30,42 - 361,22)	21,21 \pm 16,00 (9,90 - 32,52)	21,07 \pm 16,19 (9,62 - 32,52)	11,86 \pm 1,34 (10,93 - 12,82)	7,65 \pm 8,90 (1,71 - 13,58)	40,15 \pm 35,35 (15,15 - 65,14)
	B03	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	2,59 \pm 3,54 (0,08 - 5,09)	1,66 \pm 2,01 (0,23 - 3,08)	242,70 \pm 325,58 (12,48 \pm 472,92)	22,38 \pm 29,54 (1,48 - 43,27)	22,32 \pm 29,63 (1,37 - 43,27)	< LD	8,28 \pm 10,86 (0,60 - 15,96)	33,71 \pm 43,43 (3,00 - 64,42)
	B04	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	3,88 \pm 0,54 (3,50 - 4,26)	2,97 \pm 0,44 (2,66 - 3,29)	246,89 \pm 163,24 (131,46 - 362,32)	24,41 \pm 0,44 (24,10 - 24,71)	16,90 \pm 10,18 (9,70 - 24,10)	12,79 \pm 2,23 (11,21 - 14,38)	23,51 \pm 13,88 (13,69 - 33,31)	50,48 \pm 7,26 (45,34 - 55,61)
	B05	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,60 \pm 0,48 (0,25 - 0,94)	0,53 \pm 0,26 (0,35 - 0,71)	34,13 \pm 20,19 (19,86 - 48,41)	4,52 \pm 4,22 (1,54 - 7,51)	4,53 \pm 4,22 (1,54 - 7,51)	2,81 \pm 0,71 (2,30 - 3,31)	3,61 \pm 0,48 (3,27 - 3,95)	8,33 \pm 4,77 (4,97 - 11,71)
	B06	Média \pm D.P. (Mín. - Máx.)	0,45 \pm 0,00 (0,44 - 0,45)	0,50 \pm 0,04 (0,47 - 0,53)	50,71 \pm 5,55 (46,79 - 54,64)	4,27 \pm 2,00 (2,86 - 5,69)	4,27 \pm 2,00 (2,87 - 5,69)	1,74 \pm 0,25 (1,56 - 1,91)	3,31 \pm 1,90 (1,97 \pm 4,65)	7,34 \pm 1,23 (6,47 - 8,21)

6.4.1. TEORES DOS METAIS NA FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA < 2 mm DOS SEDIMENTOS

Os resultados obtidos para o Al na fração granulométrica < 2 mm, para a BSM, variaram de 0,07 a 1,21 % e de 0,16 a 0,84 % durante a 1ª e 2ª campanha respectivamente e estão espacialmente distribuídos conforme mostrado na Figura 12A. Observa-se que a maioria dos pontos da 2ª campanha apresentaram porcentagens maiores que a 1ª, com valor máximo encontrado no ponto A02. Contudo, o teste t para esse ambiente indicou que não houve variação significativa da concentração do Al entre as campanhas ($p=0,833$).

No ERA, as porcentagens encontradas foram de 0,44 a 7,37 % na 1ª campanha e de 0,08 a 3,50 % na 2ª campanha (Figura 12B). A 1ª campanha mostrou os maiores teores desse metal nesse ambiente, sendo o maior valor exibido no ponto B01, com significativa variação entre as campanhas ($p=0,035$). Entre os ambientes, as concentrações apresentaram significativa variação ($p=0,010$).

O percentual de Fe na fração granulométrica < 2 mm na BSM apresentou variação de 0,34 a 0,62 % na 1ª campanha e de 0,29 a 1,01 % na 2ª campanha e estes teores estão espacialmente distribuídos conforme mostrado na Figura 12C. De acordo com o teste t, as concentrações de Fe para esse ambiente não apresentou variação significativa entre as campanhas ($p=0,05$). Os maiores teores foram observados na 2ª campanha, com valor máximo no ponto A03.

Durante a 1ª campanha no ERA, os teores variaram de 0,53 a 3,19 e de 0,23 a 3,30 % durante a 2ª campanha (Figura 12D). A 1ª campanha apresentou as maiores concentrações, com o valor máximo no ponto B02, contudo não foi observado variação significativa entre as campanhas ($p=0,103$). Entre os ambientes, as concentrações apresentaram significativa variação ($p=0,017$).

A concentração do Mn na fração granulométrica < 2 mm na BSM variou de 134,22 a 960,54 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 134,63 a 453,61 $\mu\text{g.g}^{-1}$, na 1ª e 2ª campanha respectivamente. A distribuição espacial dos teores é apresentada na Figura 13A. A maioria dos pontos da 2ª campanha apresentaram os maiores valores, contudo o ponto A03 da 1ª campanha exibiu o valor máximo. O teste t indicou que não houve variação significativa do Mn entre as duas campanhas da BSM ($p=0,616$).

Para a mesma fração granulométrica, o ERA apresentou Mn variando de 46,79 a 472,93 $\mu\text{g.g}^{-1}$ durante a 1ª campanha e de 12,48 a 131,46 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 13B). As maiores concentrações também foram observadas na 1ª

campanha, com valor máximo no ponto B03. O resultado do teste t mostrou que houve variação significativa entre as campanhas no ERA ($p=0,013$). O Mn também apresentou diferença entre a BSM e ERA ($p=0,016$).

O Cr na fração granulométrica < 2 mm na BSM, exibiu na 1ª campanha variação de $1,08$ a $9,74 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto na 2ª campanha as concentrações variaram de $1,51$ a $10,51 \mu\text{g.g}^{-1}$. A distribuição espacial ao longo do estuário está apresentada na Figura 13C. A maioria dos pontos da 1ª campanha foram maiores em relação a 2ª campanha, com valor máximo no ponto A02. Contudo, o teste t indicou que não houve variação significativa entre as campanhas na BSM ($p= 0,924$).

No ERA, a concentração de Cr apresentou valores variando de $4,33$ a $43,26 \mu\text{g.g}^{-1}$ e de $1,37$ a $24,73 \mu\text{g.g}^{-1}$, durante a 1ª e 2ª campanha (Figura 13D). A 1ª campanha mostrou os maiores valores, sendo o ponto B03 com o valor máximo. O teste t mostrou que houve variação significativa entre as campanhas para esse ambiente ($p=0,049$). Em comparação os ambientes, BSM e ERA, o teste t indicou que houve variação significativa das concentrações de Cr ($p=0,011$).

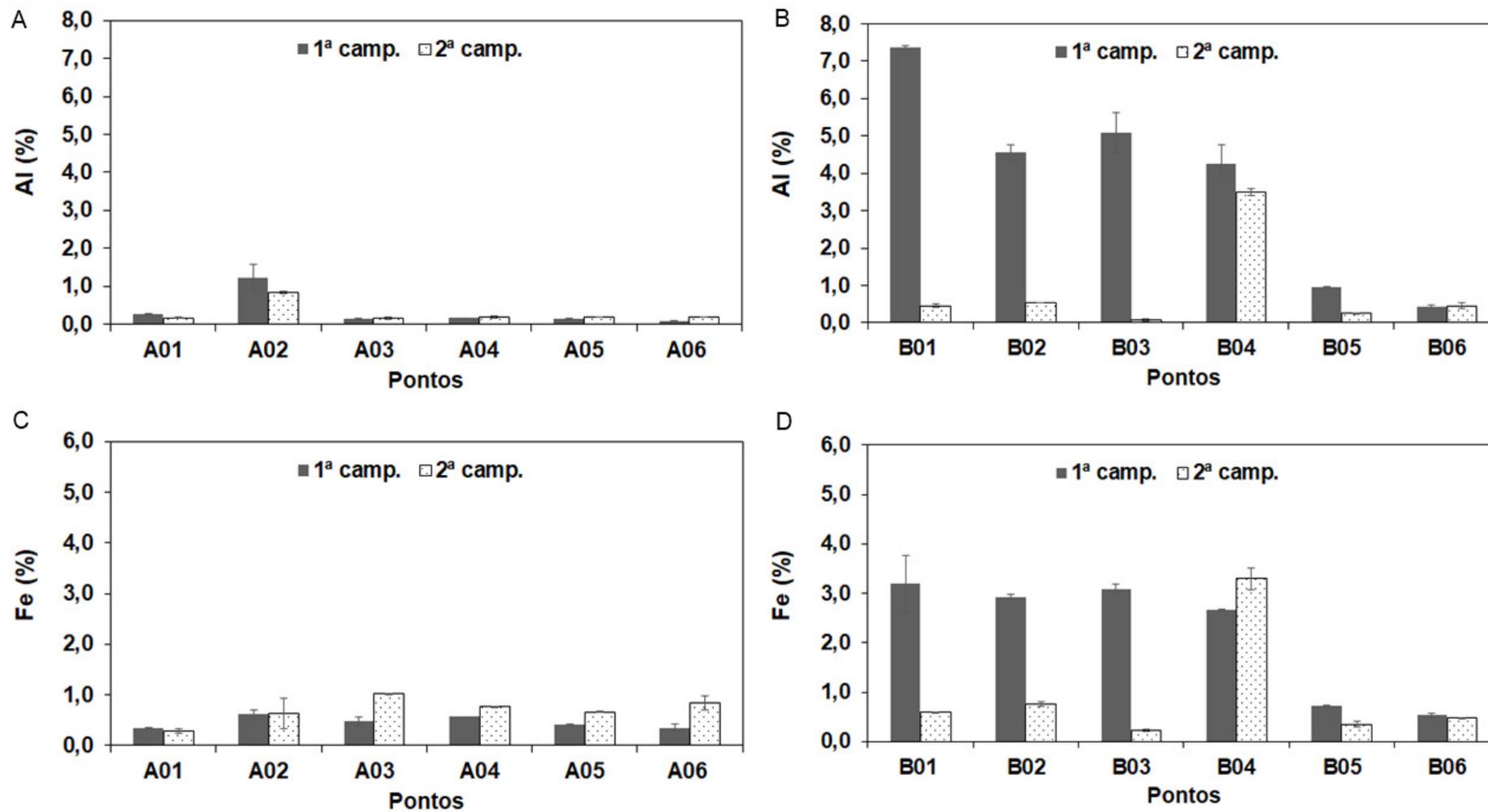


Figura 12. Distribuição espacial e temporal do alumínio – Al (%) e ferro – Fe (%) na fração granulométrica $< 2\text{ mm}$ dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

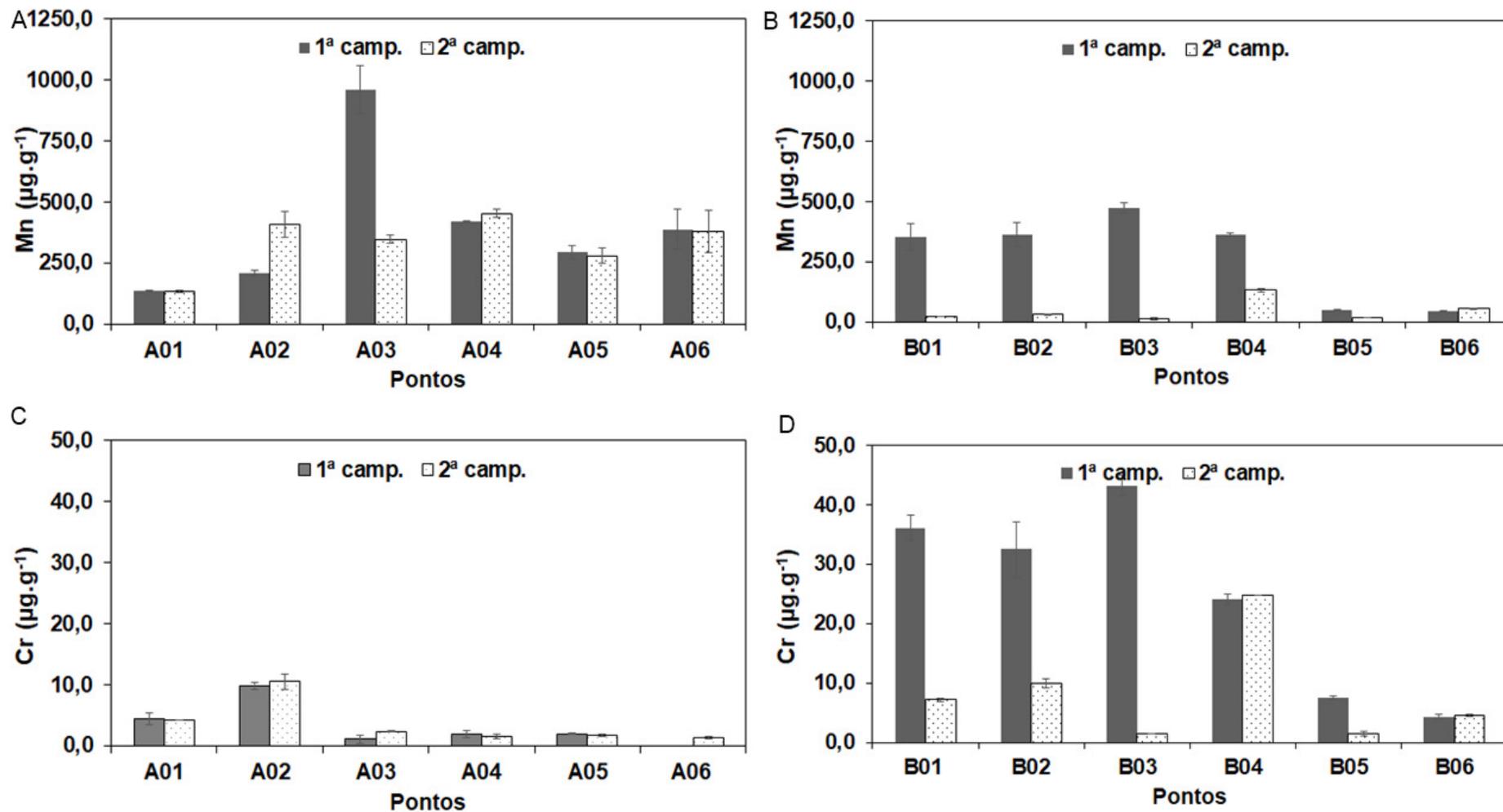


Figura 13. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e cromo – Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

A concentração do Pb na fração granulométrica < 2 mm na BSM apresentou variação de 2,41 a 6,93 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 1,93 a 5,48 $\mu\text{g.g}^{-1}$, durante a 1ª e 2ª campanha respectivamente (Figura 14A). Os valores entre as campanhas foram semelhantes, exibindo o valor máximo no ponto A02. O teste t indicou que não houve variação significativa da concentração de Pb entre as duas campanhas nesse ambiente ($p=0,667$).

No ERA, o mesmo metal variou de 5,69 a 43,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 1,36 a 9,70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 14B). Os maiores valores foram observados durante a 1ª campanha, com o ponto B03 apresentando o valor máximo. Estatisticamente, as concentrações desse metal apresentaram variação significativa entre as duas campanhas ($p=0,011$). Em comparação os ambientes, o teste t mostrou variação significativa ($p=0,019$).

O Cu na fração granulométrica < 2 mm na BSM obteve valores variando de 0,47 a 3,76 $\mu\text{g.g}^{-1}$ durante a 1ª campanha e de 0,32 a 3,41 $\mu\text{g.g}^{-1}$ durante a 2ª campanha (Figura 14C). Observa-se que a 1ª campanha apresentou os maiores valores, tendo o valor máximo no ponto A02, mas sem variação significativa ($p=0,765$). Para a mesma fração granulométrica, o Cu no ERA apresentou variação de 1,56 a 18,52 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 1,91 a 14,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 14D). A maioria dos pontos da 1ª campanha apresentaram os maiores valores, com ponto B01 exibindo o valor máximo, mostrando variação significativa entre as duas campanhas ($p=0,416$). Em comparação os ambientes, o teste t mostrou variação significativa de $p=0,000$.

A concentração de Ni na fração granulométrica < 2 mm na BSM variou de 1,79 a 5,72 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 1,53 a 5,56 $\mu\text{g.g}^{-1}$, durante a 1ª e 2ª campanha respectivamente (Figura 15A). As concentrações não variaram entre as campanhas, sendo o ponto A02 da 1ª campanha com maior valor. O teste t indicou que não houve variação significativa da concentração de Ni entre as duas campanhas nesse ambiente ($p=0,884$).

No ERA o Ni apresentou valores de 1,97 a 16,84 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 0,60 a 33,31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 15B). A 2ª campanha mostrou as maiores concentrações, sendo o ponto B04 com o valor máximo. O teste t também indicou que houve semelhança significativa da concentração de Ni entre as duas campanhas nesse ambiente ($p=0,579$). Entre os dois ambientes, houve variação significativa da concentração de Ni ($p=0,031$).

O Zn na fração granulométrica < 2 mm variou de 4,10 a 15,43 56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e de 4,75 a 17,61 56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ na BSM, durante a 1ª e 2ª campanha (Figura 15C). Os maiores valores foram observados durante a 2ª campanha, mas sem variação significativa entre as campanhas ($p=0,815$). Para a mesma fração granulométrica, o Zn no ERA apresentou variação de 8,20 a 77,14 56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 3,00 a 45,34 56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ durante a 2ª campanha (Figura 15D). A 1ª campanha apresentou os maiores valores para esse ambiente, mostrando significativa variação entre as duas campanhas ($p=0,041$). Em relação a BSM e o ERA, as concentrações de Zn variaram significativamente ($p=0,007$).

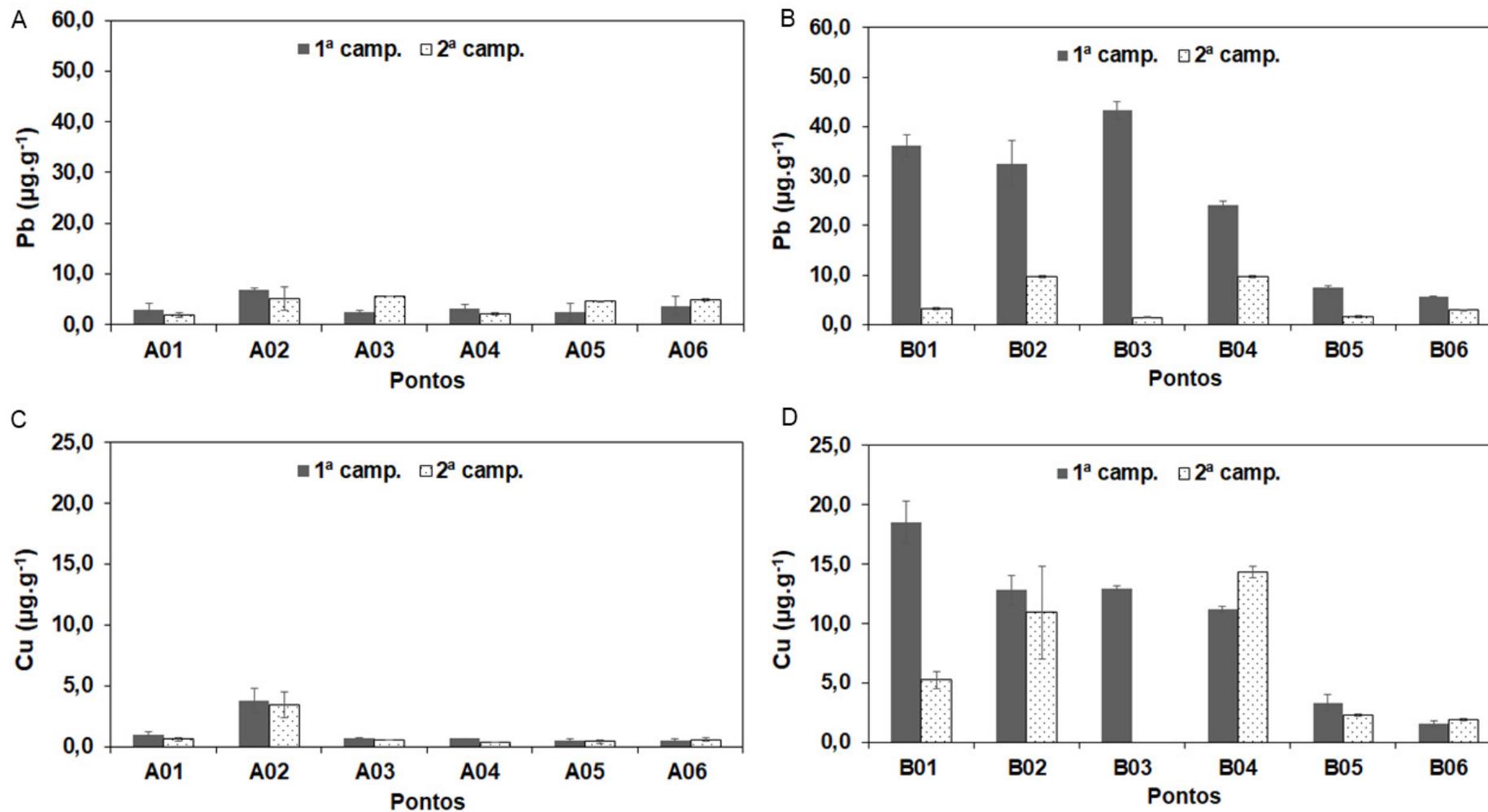


Figura 14. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e cromo – Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

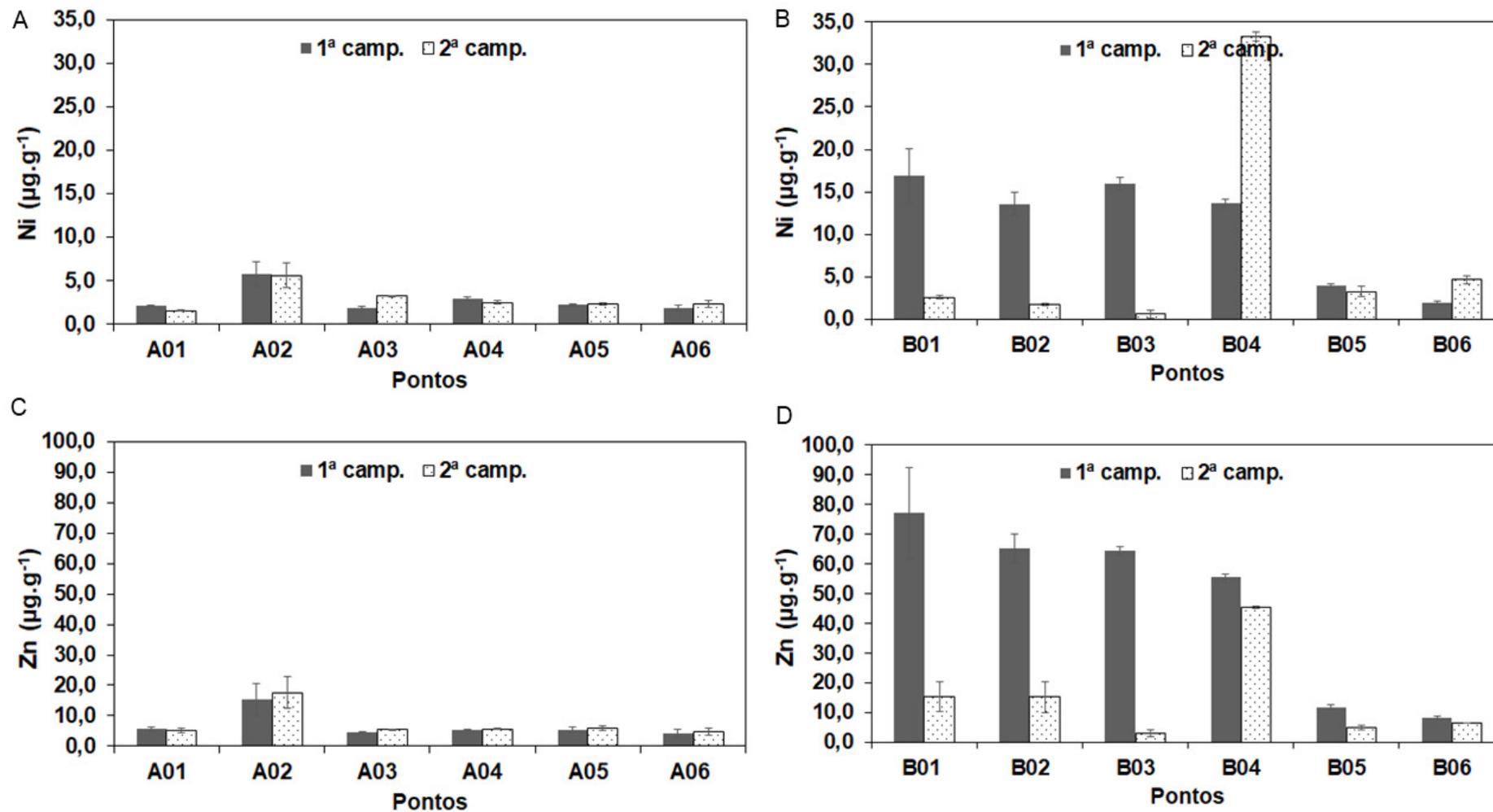


Figura 15. Distribuição espacial e temporal do níquel – Ni (µg.g⁻¹) e zinco – Zn (µg.g⁻¹) na fração granulométrica < 2 mm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

6.4.2. TEORES DOS METAIS NA FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA < 63 µm DOS SEDIMENTOS

A Tabela 10 apresenta os teores médios dos metais, os desvios e máximos e mínimos observados, nas duas campanhas amostrais, nos dois estuários, determinados na fração granulométrica < 63 µm. Na BSM, nesta fração, a concentração média dos metais apresentou, em geral, a seguinte ordem decrescente: Al > Fe > Mn > Cr > Pb > Zn > Ni > Cu na 1ª campanha, e de Al > Fe > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu, em geral, na 2ª campanha. Ressalta-se que nesse estuário foram analisados apenas 2 pontos amostrais (A01 e A02) nessa fração. No ERA, a ordem de concentração da 1ª campanha foi, em geral, Fe > Al > Mn > Zn > Cr > Pb > Ni > Cu e de Fe > Al > Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Ni durante a 2ª campanha, em geral. Estes resultados apontam que a determinação analítica das diferentes frações granulométricas gerou teores comparativamente diferenciados entre os metais avaliados.

Na fração granulométrica < 63 µm, o Al na BSM apresentou variação de 1,30 a 2,79 % e de 1,28 a 2,33 %, entre a 1ª e 2ª campanha. A distribuição dos teores nesta fração granulométrica, ao longo do estuário, está apresentada na Figura 16A. No ERA, o mesmo metal apresentou valores de 0,51 a 2,43 % na 1ª campanha e de 0,53 a 3,23 % na 2ª campanha (Figura 16B). A maioria dos pontos da 2ª campanha apresentaram maiores valores em comparação a 1ª, obtendo o maior valor no ponto B02. Contudo, não foram observadas variação significativa entre as campanhas ($p=0,578$).

Os valores de Fe na fração granulométrica < 63 µm, na BSM variaram de 0,46 a 1,80 % e de 0,61 a 2,04 % durante a 1ª e 2ª campanha (Figura 16C). No ERA, as porcentagens obtidas na 1ª campanha foram de 1,18 a 4,03 %, enquanto a 2ª campanha foram de 1,01 a 5,14 % (Figura 16D). A maioria dos pontos da 1ª campanha foram apresentaram concentrações em relação a 2ª campanha, contudo os pontos com os valores máximos foram durante a 2ª campanha. O teste t indicou que não houve variação significativa da concentração de Fe entre as duas campanhas nesse ambiente ($p=0,968$).

Na fração granulométrica < 63 µm, o Mn na BSM apresentou valores de 119,40 a 285,16 µg.g⁻¹ durante 1ª campanha e de 89,40 a 270,62 µg.g⁻¹ durante a 2ª campanha (Figura 17A). No ERA, as concentrações variaram de 111,10 a 501,25 µg.g⁻¹ na 1ª campanha e de 126,72 a 260,73 µg.g⁻¹ na 2ª campanha (Figura 17B). Observa-

se os maiores valores na 1ª campanha, com valor máximo no ponto B03, mas sem variação significativa entre as campanhas ($p=0,068$).

Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, o Cr apresentou valores variando de 31,52 a 31,60 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 16,25 a 34,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no BSM na 1ª e 2ª campanha, respectivamente (Figura 17C). O maior valor foi observado no ponto A02 da 2ª campanha. Enquanto no ERA, o Cr variou de 22,11 a 67,16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ durante a 1ª campanha e de 24,47 a 51,79 $\mu\text{g.g}^{-1}$ durante a 2ª campanha (Figura 17D). Os maiores valores de Cr foram obtidos durante a 1ª campanha, com o valor máximo no ponto B02. Contudo o teste t indicou que não houve variação significativa entre as duas campanhas ($p=0,457$).

Tabela 10. Valores das concentrações médias, desvio padrão (D.P.) e mínimo (Mín.) e máximo (Máx.) dos metais por ponto de coleta na fração granulométrica <63µm entre as duas campanhas na Baía de São Marcos- BSM e no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

Ambiente	Ponto	Valor	Al (%)	Fe (%)	Mn (µg.g ⁻¹)	Cr (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)	Cu (µg.g ⁻¹)	Ni (µg.g ⁻¹)	Zn (µg.g ⁻¹)
Baía de São Marcos	A01	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	1,29 ± 0,02 (1,28 - 1,31)	0,54 ± 0,10 (0,46 - 0,61)	104,40 ± 21,22 (89,40 - 119,41)	23,92 ± 10,85 (16,25 - 31,60)	19,83 ± 6,95 (14,92 - 24,75)	2,19 ± 0,36 (1,93 - 2,45)	6,12 ± 3,68 (3,51 - 8,73)	14,01 ± 4,97 (10,50 - 17,53)
	A02	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	2,56 ± 0,32 (2,33 - 2,79)	1,92 ± 0,17 (1,80 - 2,05)	277,90 ± 10,28 (270,63 - 285,16)	33,17 ± 2,33 (31,53 - 34,82)	24,51 ± 2,83 (22,51 - 26,51)	6,65 ± 0,00 (6,65 - 6,66)	11,95 ± 1,17 (11,12 - 12,77)	29,21 ± 3,37 (26,83 - 31,59)
Estuário do Rio Anil	B01	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	< LD	4,29 ± 0,82 (3,71 - 4,88)	335,59 ± 152,30 (227,90 - 443,28)	58,61 ± 9,65 (51,79 - 65,43)	45,34 ± 12,03 (36,83 - 53,84)	19,54 ± 3,31 (17,19 - 21,88)	22,55 ± 0,76 (22,01 - 23,09)	52,37 ± 49,06 (17,67 - 87,06)
	B02	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	2,41 ± 1,17 (1,59 - 3,24)	4,59 ± 0,78 (4,03 - 5,15)	327,95 ± 95,05 (260,74 - 395,16)	59,04 ± 11,50 (50,91 - 67,17)	34,37 ± 0,41 (34,07 - 34,66)	32,55 ± 23,13 (16,20 - 48,91)	16,80 ± 3,69 (14,19 - 19,41)	48,93 ± 46,51 (16,05 - 81,82)
	B03	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	2,06 ± 1,07 (1,31 - 2,82)	3,33 ± 0,13 (3,23 - 3,43)	341,92 ± 225,31 (182,604 - 501,25)	40,14 ± 22,15 (24,48 - 55,80)	24,38 ± 10,88 (16,68 - 32,07)	11,91 ± 2,90 (9,86 - 13,96)	16,73 ± 5,99 (12,49 - 20,96)	213,18 ± 199,45 (72,15 - 354,21)
	B04	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	1,78 ± 0,92 (1,12 - 2,43)	2,56 ± 0,90 (1,92 - 3,19)	291,73 ± 199,77 (150,48 - 432,99)	51,58 ± 0,29 (1 ^a camp.)	22,09 ± 5,14 (18,46 - 25,73)	10,33 ± 4,15 (7,39 - 13,26)	12,61 ± 6,71 (7,87 - 17,35)	153,03 ± 127,40 (62,94 - 243,11)
	B05	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	1,72 ± 0,55 (1,33 - 2,12)	2,10 ± 0,31 (1,88 - 2,32)	170,52 ± 43,56 (139,71 - 201,326)	22,11 ± 0,56 (1 ^o camp.)	21,74 ± 1,67 (20,57 - 22,92)	7,00 ± 2,46 (5,26 - 8,75)	8,69 ± 1,27 (7,79 - 9,59)	124,60 ± 133,33 (30,32 - 218,88)
	B06	Média ±D.P. (Mín. - Máx.)	0,52 ± 0,02 (0,51 - 0,53)	1,10 ± 0,12 (1,01 - 1,18)	118,92 ± 11,04 (111,10 - 126,72)	< LD	16,72 ± 4,06 (13,84 - 19,58)	2,97 ± 1,39 (1,98 - 3,95)	4,26 ± 3,85 (1,54 - 6,98)	68,91 ± 70,47 (19,07 - 118,75)

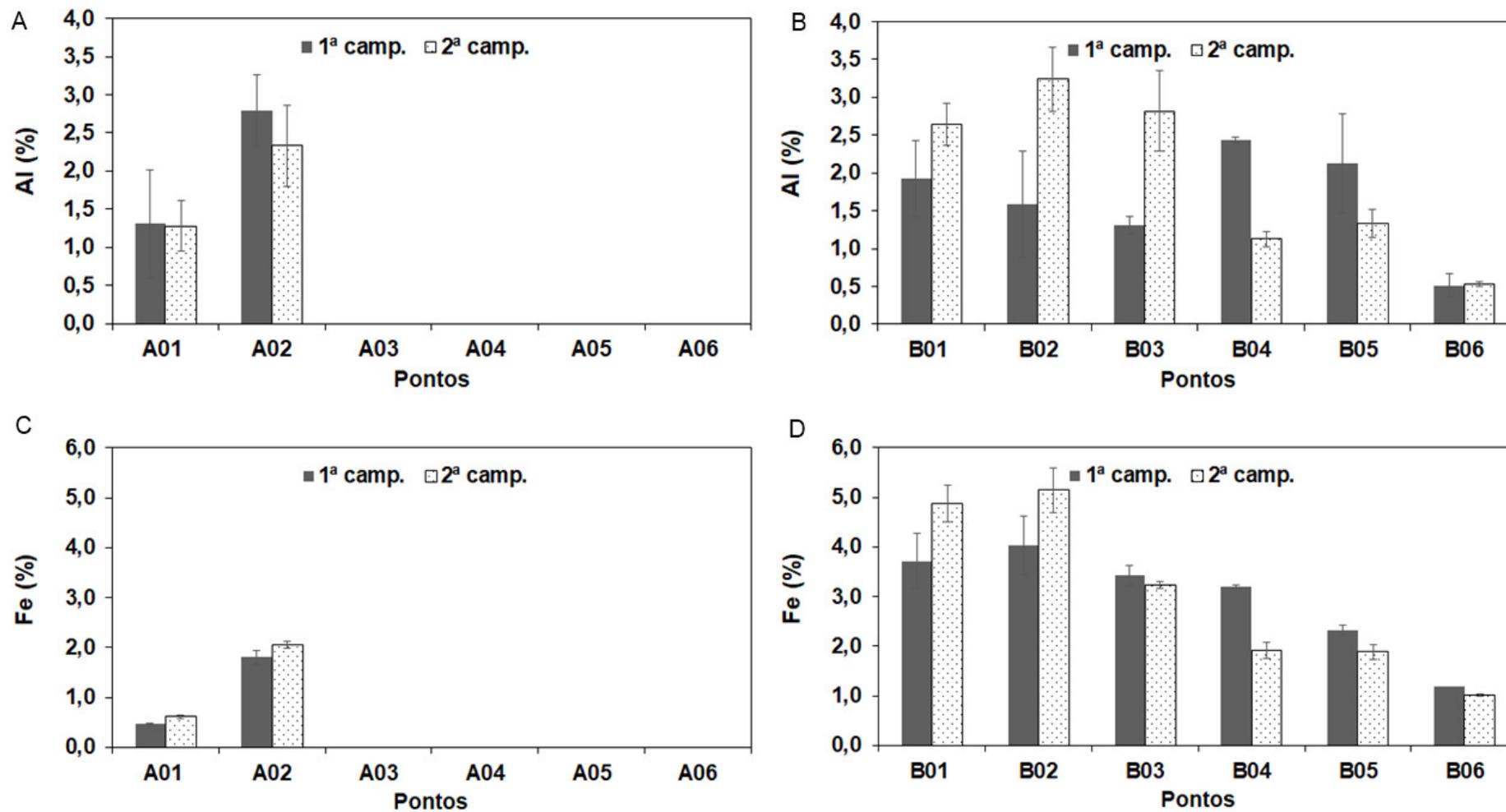


Figura 16. Distribuição espacial e temporal do alumínio – Al (%) e ferro – Fe (%) na fração granulométrica < 63 μm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

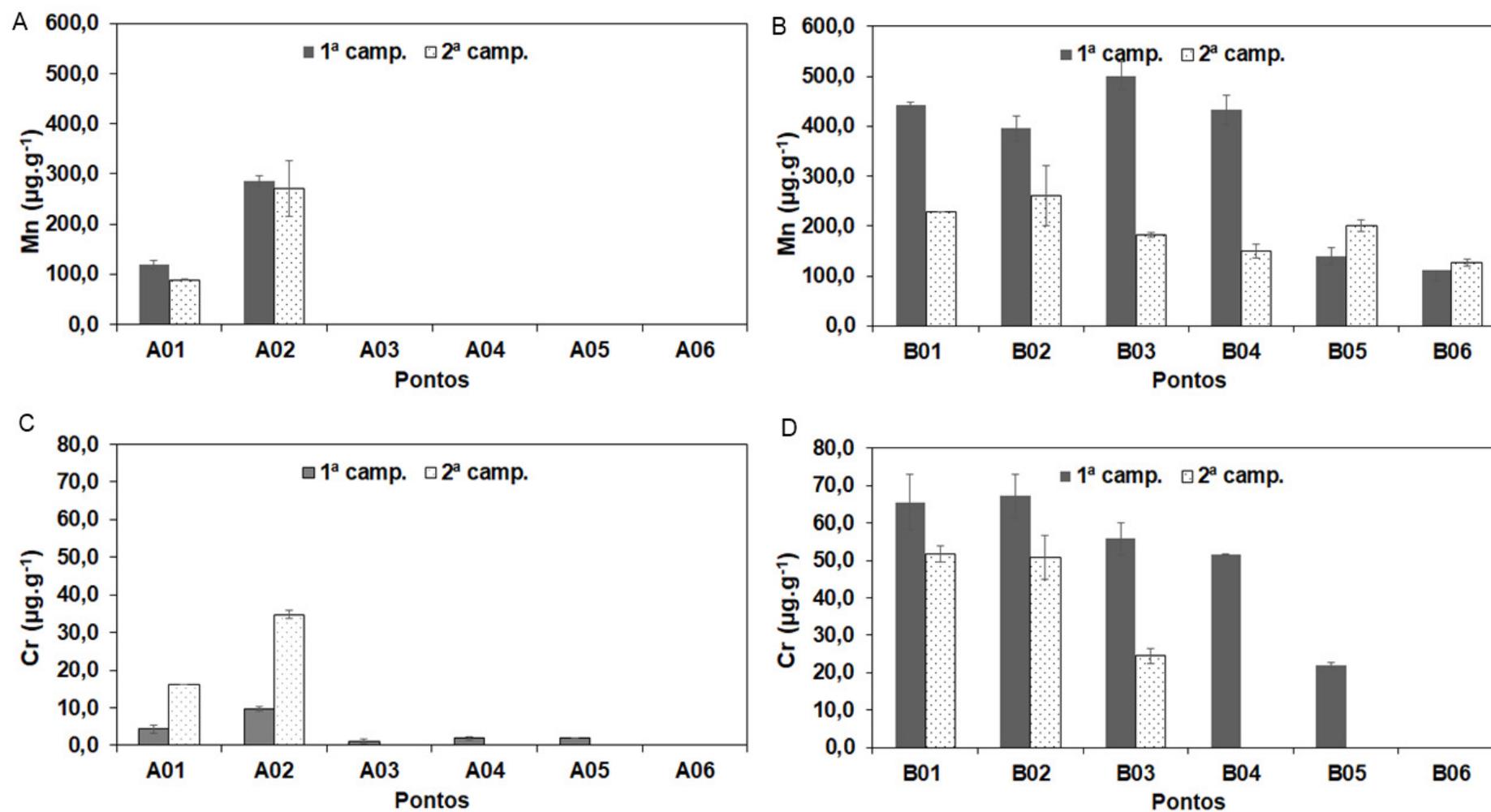


Figura 17. Distribuição espacial e temporal do manganês – Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e cromo – Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na fração granulométrica < 63 μm dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco.

O Pb na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, apresentou variação de 22,51 a 24,74 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 14,92 a 26,51 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 18A). O ponto A02 da 2ª campanha obteve o valor máximo entre as campanhas. No ERA, o Pb na mesma fração granulométrica variou de 13,84 a 36,83 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 16,68 a 53,84 $\mu\text{g.g}^{-1}$, na 1ª e 2ª campanha respectivamente (Figura 18B). A 2ª campanha exibiu os maiores valores em relação a 1ª campanha, sendo o ponto B01 com o valor máximo, mas sem variação significativa entre as duas campanhas ($p=0,965$).

Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, o Cu na BSM exibiu valores variando de 2,45 a 6,66 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 1,93 a 6,66 $\mu\text{g.g}^{-1}$, na 1ª e 2ª campanha (Figura 18C). Durante a 1ª campanha obteve os maiores valores, com valor máximo no ponto A02. No ERA, as concentrações variaram de 3,95 a 17,19 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 1,98 a 48,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 18D). A maioria dos pontos da 1ª campanha apresentaram valores maiores em relação a 2ª campanha, contudo o ponto B02 da 2ª campanha exibiu o valor máximo. O teste t indicou que não houve variação significativa da concentração de Cu entre as duas campanhas ($p= 0,636$).

O Ni na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, exibiu concentração variando de 8,73 a 11,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 3,51 a 12,77 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª e 2ª campanha da BSM (Figura 19A). O ponto A02 da 2ª campanha apresentou o valor máximo. No ERA, o Ni mostrou valores variando de 1,54 a 22,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 1ª campanha e de 6,98 a 23,09 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na 2ª campanha (Figura 19B). A maioria dos pontos da 1ª campanha exibiram os maiores valores, contudo o ponto B01 da 2ª campanha apresentou o valor máximo. Contudo, não houve variação significativa entre as duas campanhas ($p=0,472$).

Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, o Zn apresentou variação de 17,52 a 26,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 10,50 a 31,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na BSM durante a 1ª e 2ª campanha respectivamente (Figura 19C). O ponto A02 da 2ª campanha exibiu a maior concentração. Enquanto no ERA, a 1ª campanha mostrou variação de 19,08 a 87,06 e a 2ª campanha de 16,05 a 354,22 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 19D). O ponto B03 da 2ª campanha apresentou o maior valor para esse ambiente. O teste t indicou que não houve variação significativa entre as duas campanhas do ERA para o Zn ($p=0,097$).

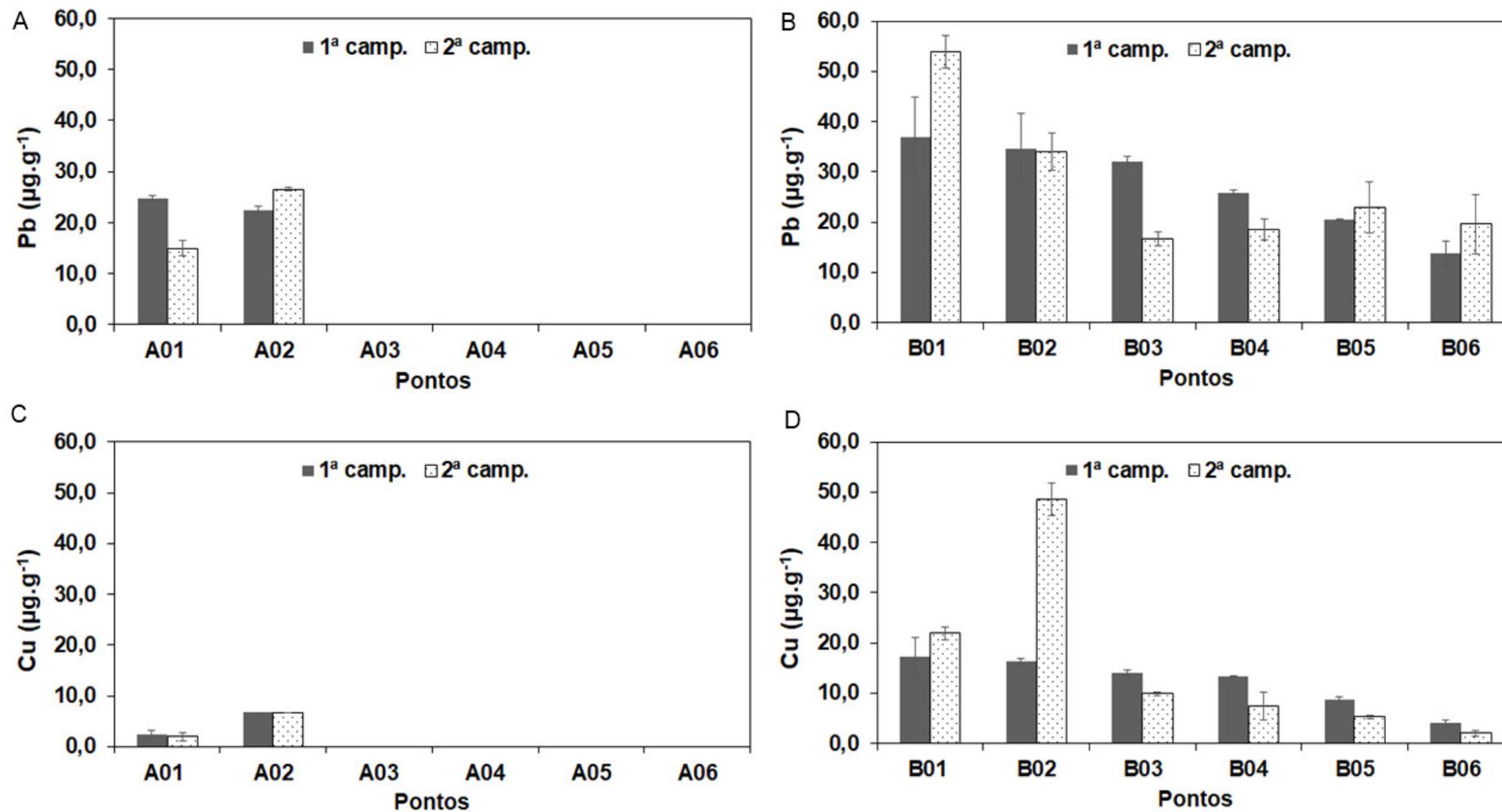


Figura 18. Distribuição espacial e temporal do chumbo – Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e cobre – Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

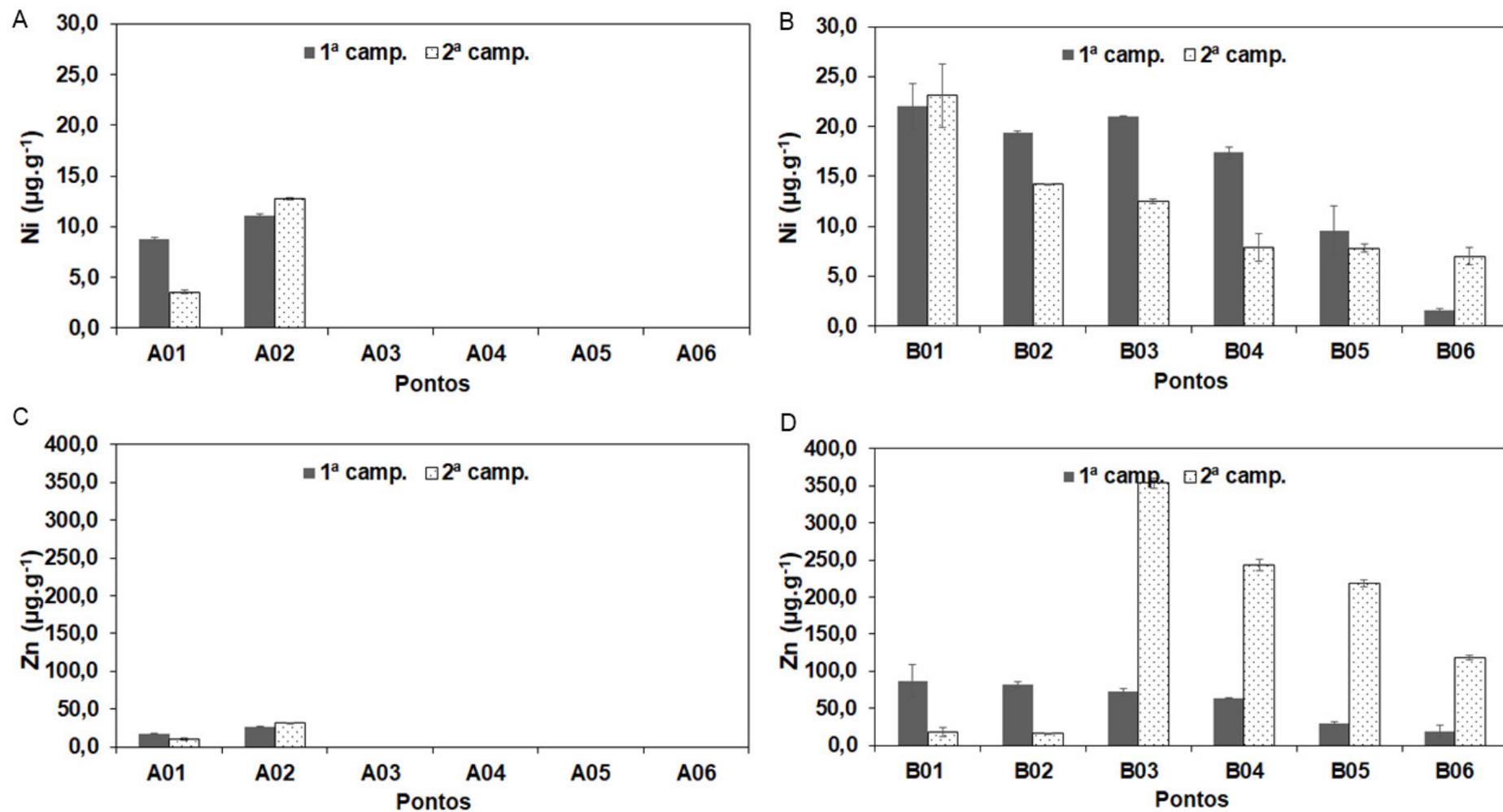


Figura 19. Distribuição espacial e temporal do níquel – Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e zinco – Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ dos sedimentos superficiais dos pontos de coletas ao longo do A) e C) na Baía de São Marcos- BSM e do B) e C) no Estuário do Rio Anil- ERA durante o período seco de 2016.

A análise de agrupamento realizada com os dados de sedimentos resultou em dendrogramas para cada ambiente para as duas frações estudadas. Os ambientes apresentaram diferentes grupos de similaridade dos parâmetros entre as campanhas amostrais. Observa-se que na BSM (fração granulométrica < 2 mm) houve dois grupos de similaridades. Na 1ª campanha (Figura 20A), o primeiro grupo mostra que o CaCO_3 é o principal carreador geoquímico de Mn, Fe, Zn e que estes metais devem possuir a mesma origem. O segundo grupo mostrou que a MO foi o principal carreador geoquímico do Al e Cu. Na 2ª campanha, o dendrograma mostra uma mudança na composição dos sedimentos, e o Pb passa a apresentar correlação estatística significativa com o carbonato (Figura 20B).

No ERA, para a fração < 2 mm, a estatística exibiu dois agrupamentos. Na 1ª campanha (Figura 21A), o CaCO_3 não foi carreador geoquímico dos metais avaliados, pois não manteve correção significativa com os metais, enquanto que no segundo grupo composto pelos demais parâmetros observa-se que a MO foi o carreador geoquímico de Al e Cu e os demais metais tiveram uma 2ª e similar origem. Entretanto, na 2ª campanha (Figura 21B), o dendrograma mostra que a MO está presente em todas as correlações, mas que Mn, Fe, Al, Ni, Zn, Cr apresentam maior correlação com o CaCO_3 , embora Zn e Cr tenham origem diferenciada dos demais metais deste grupo. Assim, como Pb e Cu mostraram não se correlacionarem com o carbonato e mostraram ter uma mesma origem.

A fração granulométrica < 63 μm da BSM não foi avaliada estatisticamente, por não ter representatividade amostral suficiente. A estatística da 1ª campanha do ERA (Figura 22A), na fração granulométrica < 63 μm , mostrou que o CaCO_3 é o principal carreador geoquímico do Al. Enquanto, a MO foi o principal carreador geoquímico do Mn, e que Pb, Fe, Cu e o Cr apresentaram uma 2ª origem no ambiente. Observa-se também que o Zn e o Ni apresentam correlação estatística significativa entre si, indicando que são oriundos de uma mesma fonte. Na 2ª campanha (Figura 22B) o dendrograma mostra que a similaridade entre o Fe e Mn e entre o Zn e Ni indicando que estes têm a mesma origem no ambiente. A correlação estatística mostra que o CaCO_3 atua como o principal carreador geoquímico do Ni, enquanto a MO como um carreador secundário para o mesmo metal e para o próprio ambiente. Da mesma forma que o Al e o Cu não apresentam correlação com a MO e demonstram terem a mesma fonte de origem para o ambiente. O Zn não mostrou correlação significativa com os demais metais, indicando ser de origem distinta.

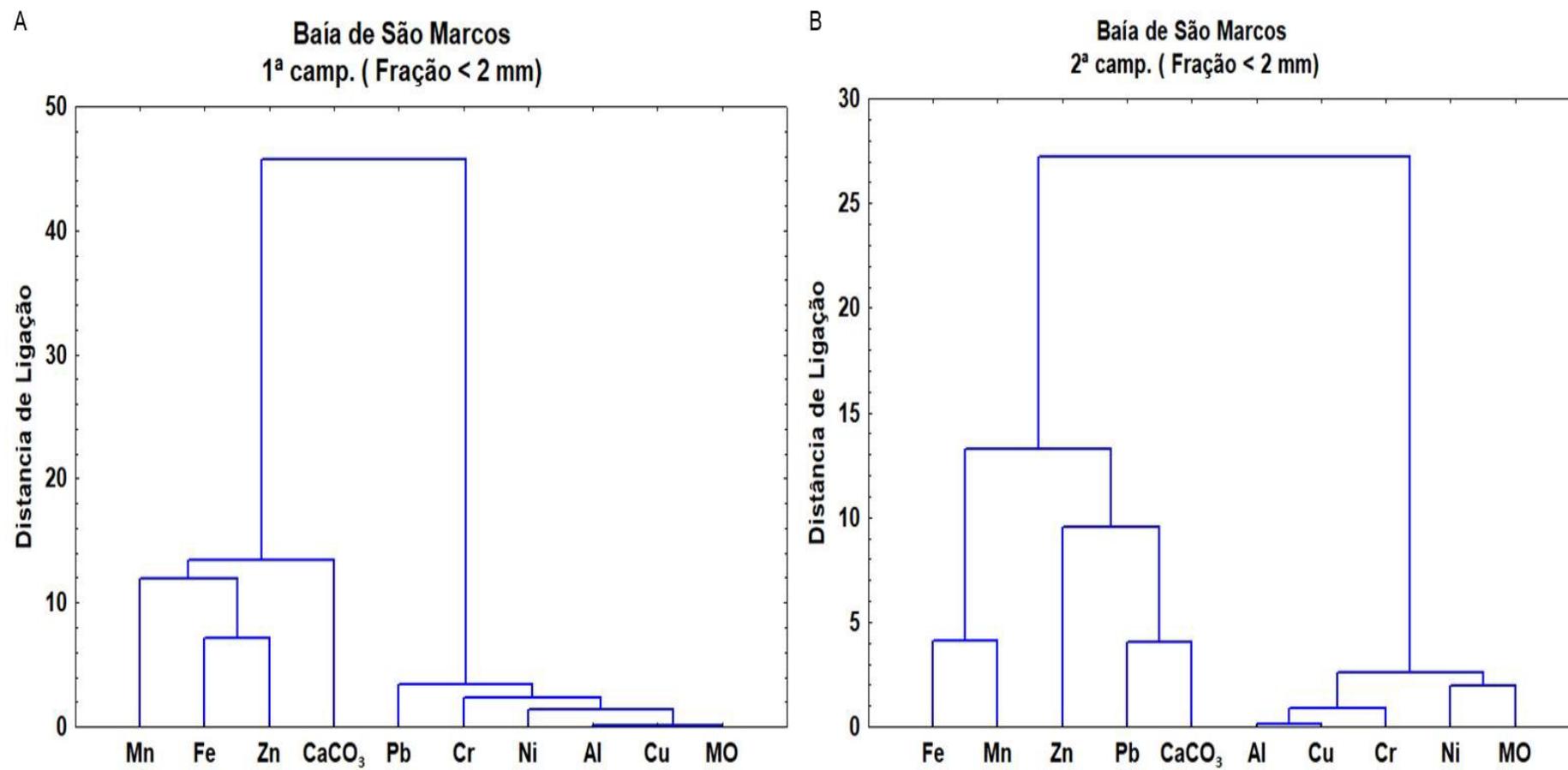


Figura 20. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 2 mm na Baía de São Marcos- BSM na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.

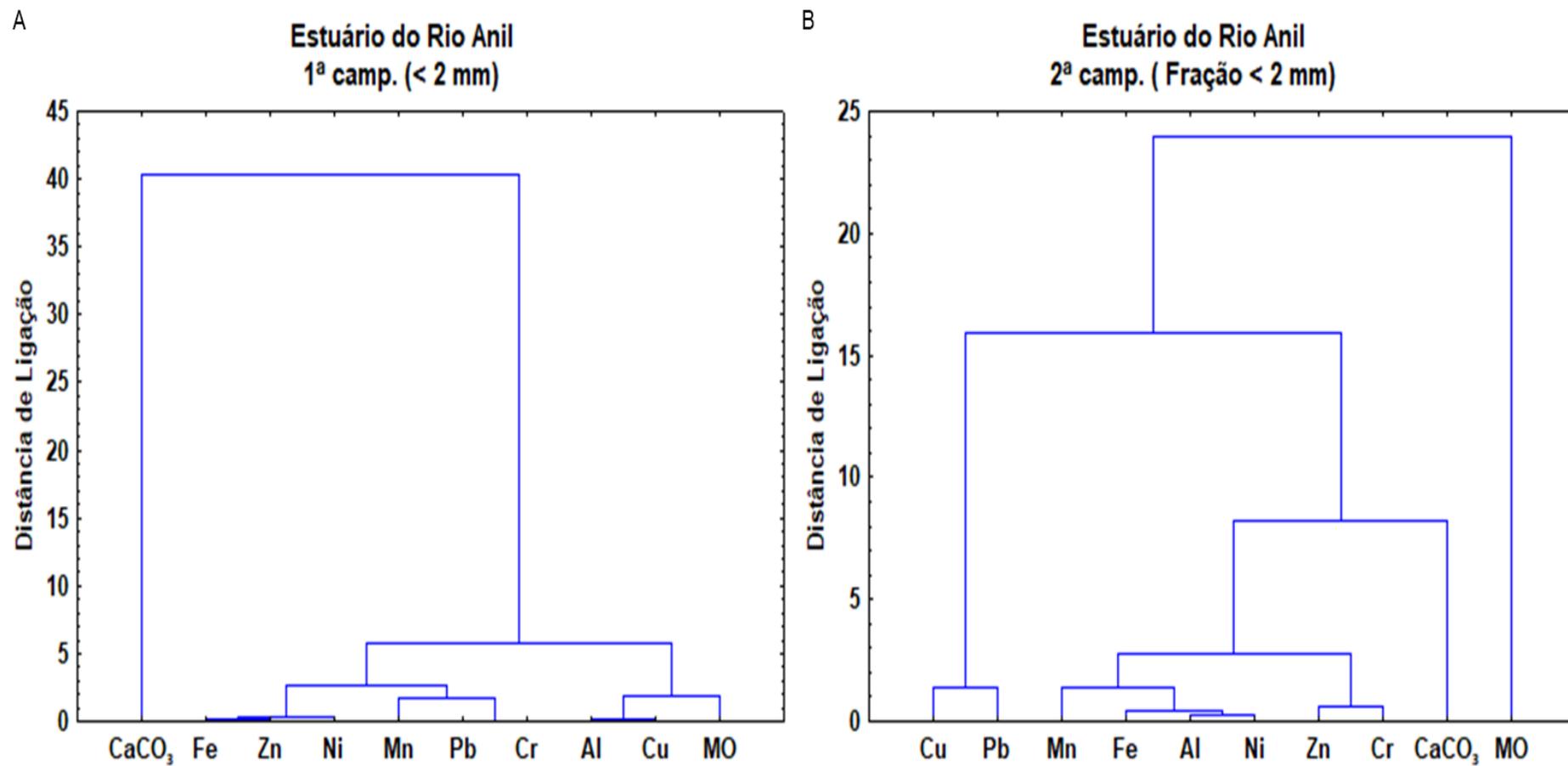


Figura 21. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 2 mm no Estuário do Rio Anil- ERA na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.

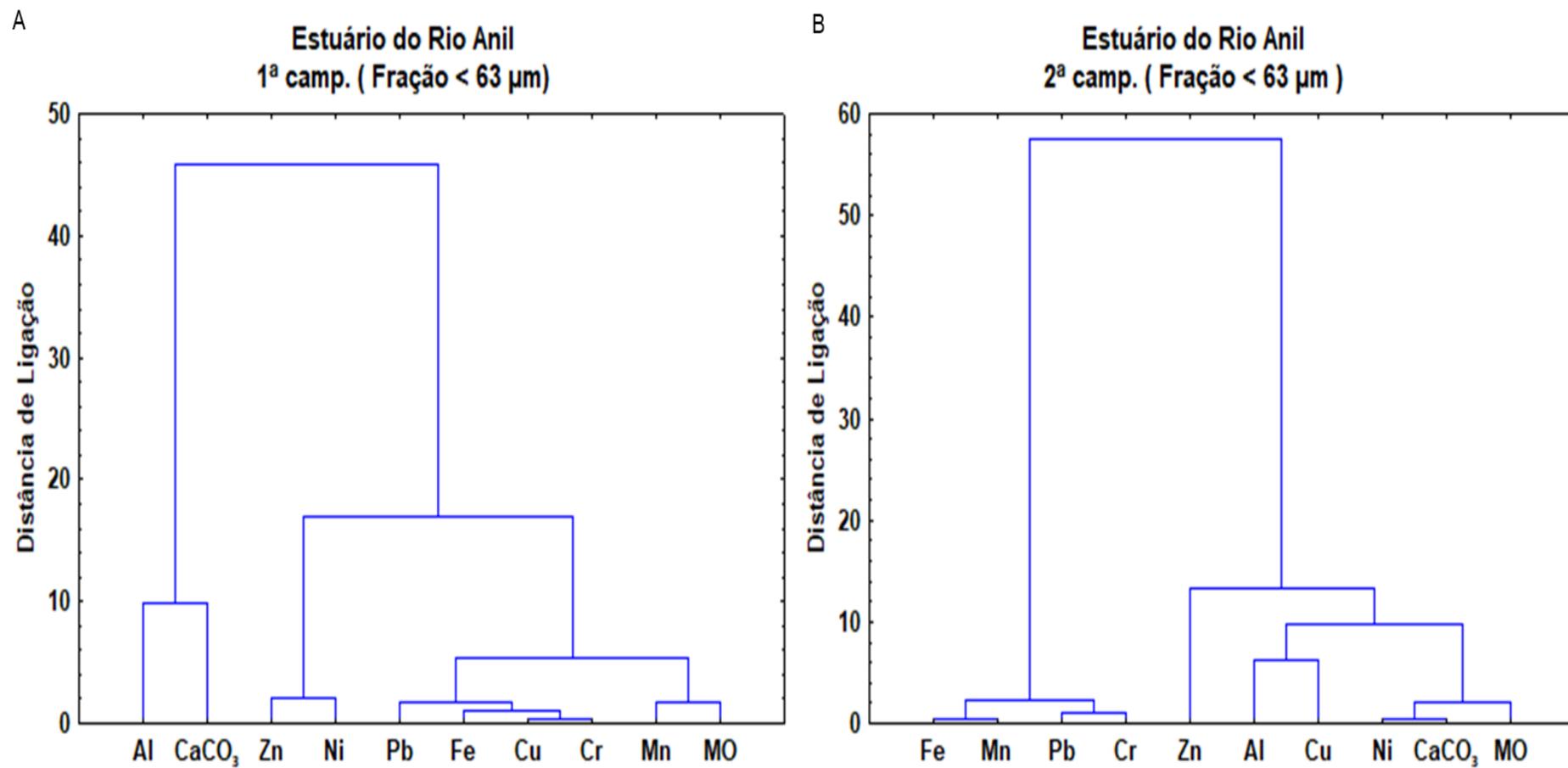


Figura 22. Análise de Agrupamento dos parâmetros de sedimentos da fração granulométrica < 63 μm no Estuário do Rio Anil- ERA na A) 1ª campanha e na B) 2ª campanha durante o período seco de 2016.

Na BSM, na fração granulométrica < 2 mm, os fatores de enriquecimento para todos os metais, na 1ª campanha, foram decrescentes em direção à foz, mostrando a capacidade de lixiviação da região estuarina pelas macromarés. Na 2ª campanha este processo não foi observado em relação aos metais Fe, Mn e Pb. O sedimento apresentou enriquecimento dos metais Pb e Mn entre as campanhas. A qualidade do sedimento, em relação ao Pb foi classificada de sem enriquecimento (< 1) a enriquecimento menor ($1 < 3$). O Mn variou de sem enriquecimento a enriquecimento moderado a grave ($5 < 10$). Os valores de enriquecimento foram observados a partir do ponto B02 (Tabela 11).

Na fração granulométrica < 63 μ m, a BSM somente dois pontos puderam ser analisados indicando uma mudança dos processos deposicionais. Nesta fração, o sedimento apresentou qualidade variando de sem enriquecimento (< 1) a enriquecimento menor ($1 < 3$) para o Al, Fe, Mn, Cr e Zn. O sedimento em relação ao Pb apresentou FEs variando de sem enriquecimento a enriquecimento moderado a grave ($5 < 10$).

Na fração granulométrica < 2 mm do ERA (Tabela 11), a tendência de decréscimo dos FEs em direção a foz também é observada, com exceção do ponto B03. O Al não apresentou enriquecimento. O Mn, Cr, Cu, Ni apresentaram classificação da qualidade do sedimento variando de sem enriquecimento a enriquecimento menor. O sedimento, em relação ao Zn e o Fe, foi classificado de sem enriquecimento a enriquecimento significativo ($3 < 5$). O Pb apresentou qualidade do sedimento variando de sem enriquecimento a moderado a grave ($5 < 10$).

No ERA, na fração granulométrica < 63 μ m, a qualidade do sedimento em relação ao Al e Mn foi classificada de sem enriquecimento a enriquecimento menor entre as campanhas ($1 < 3$). O Cr e o Cu apresentaram FEs alternando de sem enriquecimento a enriquecimento significativo ($3 < 5$). O Fe e o Ni apresentaram enriquecimento no sedimento de sem enriquecimento a enriquecimento moderado a grave ($5 < 10$). O Zn de sem enriquecimento a enriquecimento grave, o Pb variou de enriquecimento significativo a enriquecimento grave ($10 < 25$).

Tabela 11. Valores dos fatores de enriquecimento (FE) dos metais em sedimento nas frações < 2 mm e < 63 µm na Baía de São Marcos (BSM) e no Estuário do Rio Anil (ERA) durante o período seco. Os valores de FE ≥ 1,0 estão em negrito, “-” amostra não suficiente para a análise; < LD = abaixo do limite de detecção.

Fração	Baía de São Marcos										Estuário do Rio Anil								
	Camp.	Ponto	Al	Fe	Mn	Cr	Pb	Cu	Ni	Zn	Ponto	Al	Fe	Mn	Cr	Pb	Cu	Ni	Zn
< 2,0 mm	1ª	A01	0.14	0.33	0.72	0.22	0.68	0.10	0.14	0.28	B01	0.31	3.12	1.91	1.84	8.29	1.89	1.14	3.73
		A02	0.66	0.60	1.11	0.50	1.59	0.38	0.39	0.75	B02	0.03	2.85	1.95	1.66	7.46	1.31	0.92	3.15
		A03	0.08	0.47	5.19	0.06	0.57	0.07	0.13	0.22	B03	0.06	3.01	2.55	2.21	9.93	1.32	1.08	3.11
		A04	0.09	0.56	2.26	0.10	0.75	0.07	0.20	0.26	B04	0.00	2.60	1.96	1.23	5.53	1.14	0.92	2.69
		A05	0.08	0.41	1.59	0.10	0.55	0.05	0.15	0.26	B05	0.02	0.70	0.26	0.38	1.72	0.34	0.27	0.57
		A06	0.04	0.34	2.10	< LD	0.85	0.05	0.12	0.20	B06	0.02	0.52	0.25	0.22	1.31	0.16	0.13	0.40
	2ª	A01	0.09	0.28	0.73	0.22	0.44	0.06	0.10	0.25	B01	0.01	0.57	0.12	0.37	0.73	0.53	0.18	0.74
		A02	0.46	0.62	2.21	0.54	1.19	0.35	0.38	0.85	B02	0.03	0.74	0.16	0.51	2.21	1.11	0.12	0.73
		A03	0.09	0.99	1.87	0.12	1.26	0.05	0.21	0.26	B03	0.01	0.23	0.07	0.08	0.31	< LD	0.04	0.15
		A04	0.10	0.74	2.45	0.08	0.49	0.03	0.17	0.27	B04	0.12	3.22	0.71	1.26	2.23	1.47	2.25	2.19
		A05	0.10	0.65	1.51	< LD	1.06	0.04	0.15	0.29	B05	0.03	0.34	0.11	0.07	0.35	0.24	0.22	0.24
		A06	0.10	0.83	2.05	< LD	1.13	0.06	0.16	0.23	B06	0.01	0.46	0.30	0.23	0.66	0.20	0.31	0.31
< 63 µm	1ª	A01	0.71	0.45	0.64	1.61	5.68	0.25	0.59	0.85	B01	1.05	3.63	2.39	3.34	8.45	1.75	1.49	4.21
		A02	1.53	1.76	1.54	1.61	5.17	0.68	0.75	1.30	B02	0.87	3.94	2.13	3.43	7.95	1.65	1.31	3.95
		A03	-	-	-	-	-	-	-	-	B03	0.72	3.35	2.71	2.85	7.36	1.42	1.41	3.49
		A04	-	-	-	-	-	-	-	-	B04	1.33	3.12	2.34	2.63	5.90	1.35	1.17	3.04
		A05	-	-	-	-	-	-	-	-	B05	1.16	2.26	0.75	1.13	4.72	0.89	0.65	1.46
		A06	-	-	-	-	-	-	-	-	B06	0.28	1.15	0.60	< LD	3.18	0.40	0.10	0.92
	2ª	A01	0.70	0.60	0.48	0.83	3.42	0.20	0.24	0.51	B01	1.44	4.76	1.23	2.64	12.36	2.23	1.56	0.85
		A02	1.27	2.00	1.46	1.78	6.08	0.68	0.86	1.53	B02	1.77	5.03	1.41	2.60	7.82	4.99	0.96	0.78
		A03	-	-	-	-	-	-	-	-	B03	1.54	3.16	0.99	1.25	3.83	1.01	0.84	17.11
		A04	-	-	-	-	-	-	-	-	B04	0.62	1.87	0.81	< LD	4.24	0.75	0.53	11.75
		A05	-	-	-	-	-	-	-	-	B05	0.73	1.84	1.09	< LD	5.26	0.54	0.53	10.57
		A06	-	-	-	-	-	-	-	-	B06	0.29	0.99	0.68	< LD	4.49	0.20	6.98	5.74

7. DISCUSSÃO

Em regiões de baixa latitude, as temperaturas das águas superficiais de ambientes aquáticos apresentam variação entre 26 a 30 °C (SOUSA; CUNHA & NUNES, 2013). Geralmente, a temperatura no estado do Maranhão varia pouco e o clima é quente ao longo do ano (RODRIGUES *et al.*, 2016). Essas altas temperaturas encontradas no BSM e no ERA também foram mensuradas em outros estuários de regiões tropicais (CARVALHO *et al.*, 2010; JAYACHANDRAN; BIJOY NANDAN & SREEDEVI, 2012).

A homogeneidade horizontal da salinidade registrada no BSM mostra que o ambiente foi governado pela variação do nível da maré (PAIVA *et al.*, 2016). A mesma distribuição foi observada em outro estuário dominado por marés com salinidades variando entre 34 e 36,5 g.kg⁻¹ (PEREIRA *et al.*, 2010). O aumento de montante a jusante do pH observado no ERA é consequência da entrada da água marinha com o movimento da maré (SOUZA; BRAGA & BERTOTTI, 2012).

O menor valor de teor de OD registrado no ponto B01 (73,75 µmol.kg⁻¹) do ERA na 1ª campanha está relacionado com a presença de tubulações que despejam esgotos *in natura* no rio, causando o aumento do consumo do oxigênio dissolvido por micro-organismos aeróbicos, para a degradação da MO. Outros fatores que podem contribuir para as baixas concentrações é o aumento da temperatura e o tempo de residência (ARNDT; REGNIER & VANDERBORGHT, 2009).

Baixos valores de OD que variaram de 73,75 a 155,00 µmol.kg⁻¹, corroboram com trabalhos anteriores registrados na mesma região (AZEVEDO; FEITOSA & KOENING, 2008; SILVA *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2016). Os valores mais elevados aumentam de montante a jusante devido à entrada de água marinha no ambiente (SILVA *et al.*, 2014; PAMPLONA; PAES & NEPOMUCENO, 2013).

Nos pontos A02 e A03 no BSM, e no ponto B02 e B03 no ERA foram observadas as zonas similares a máximas de turbidez em cada ambiente. Esse fenômeno ocorre quando há floculação e deposição durante a mistura da água doce com a água marinha ou pela ressuspensão do sedimento pelo arrasto da corrente de fundo. Essas áreas são caracterizadas pelas altas concentrações de MPS que ocorre por causa das correntes, geomorfologia e marés assimétricas (RADKE *et al.*, 2010; MACHADO, 2011).

Os valores de MPS encontrados na BSM corroboram com outros estudos realizados em estuários de macromaré (ZHANG, 1999; RADKE *et al.*, 2010). Enquanto no ERA, o menor aporte fluvial mostrou que o MPS pode ser mais influenciado pela diluição causada pela entrada da água marinha. O MPS está fortemente relacionado ao potencial de transporte de metais-traço e contaminantes orgânicos para os estuários (MACHADO, 2011; TEUCHIES *et al.*, 2013).

A predominância de areia na BSM e no ERA reflete a proximidade com a plataforma continental, que é o principal fenômeno que influencia na alta hidrodinâmica do local (AMARAL; ALFREDINI & SOUZA, 2003; SANTOS *et al.*, 2015).

Estudos realizados por Amaral, Alfredini & Souza (2003) e por Samaritano *et al.* (2013) na BSM afirmam que as frações predominantes são a areia fina e a muito fina que cobrem toda a área das dunas subaquáticas do ambiente. A areia fina é arrastada do fundo com velocidades médias a partir de $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ e é transportada com velocidades na faixa de $0,1$ a $0,2 \text{ m.s}^{-1}$, sendo que abaixo da velocidade de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ ocorre a sedimentação. Distribuição granulométrica semelhante a observada no ERA foram reportada por Nelson & Lamothe (1993), que observaram que havia cascalho e areia média à montante e areia fina a jusante do estuário.

A presença de material grosso pode impedir a acumulação de metais no leito estuarino. Isso ocorre devido às frações mais finas terem maior área de superfície específica do que as grossas, que permite mais metais se liguem à superfície do grão aumentando mais conteúdo de metal no sedimento (BUDIYANTO & LESTARI, 2014; WANDERLEY *et al.*, 2014).

A classificação da seleção do grão mostrou que na BSM há uma distribuição das classes granulométrica mais homogênea do que no ERA. Isso pode ser observado nos pontos A03, A04 e A05 do BSM, onde as classes granulométricas foram mais selecionadas entre as campanhas. No ERA a heterogeneidade diminui mais sutilmente de uma campanha a outra, variando de pobremente selecionado para moderadamente e bem selecionado.

De acordo com Asp *et al.* (2012), a assimetria de distribuição do tamanho do grão com valores negativos nos canais, indicam tendências erosivas e os valores positivos referem-se a tendências deposicionais no ambiente. Portanto, a BSM apresentou tendência de estabilidade entre a deposição e erosão, enquanto o ERA exibiu uma tendência deposicional, durante a 1ª campanha. Essas condições foram modificadas com a intensificação da hidrodinâmica local durante a 2ª campanha,

mostrando caráter erosivo do leito estuarino dos ambientes. Estas observações corroboram com as mudanças observadas dos teores dos metais e FEs entre as campanhas de forma diferenciada para os dois estuários avaliados.

O ponto A02, nas duas campanhas da BSM, obteve os maiores valores de MO por ser provavelmente uma zona de baixa energia, onde há deposição de material fino e enriquecimento orgânico (BELZUNCE *et al.*, 2001). Neste ponto, foi observado durante as campanhas ocorrer os máximos de MPS, mostrando características similares a zona de máxima de turbidez do estuário.

No ERA o decréscimo dos teores de MO de montante a jusante foi observado na 1ª campanha assim como uma drástica redução dos teores na 2ª campanha, com valores máximos nos pontos B04 e B05 (próximo a foz), o que pode evidenciar uma mudança da hidrodinâmica e dos processos deposicionais entre as duas campanhas no ERA. O maior teor de MO no ERA, pode estar relacionado ao despejo de efluente doméstico *in natura* no rio, como observado em campo, corroborando com os menores valores de OD registrados nesse ambiente.

Outra fonte de MO para toda a região estuarina estudada, são as florestas de mangues. Os sedimentos de mangues apresentam grandes quantidades de MO em decomposição. Essa MO pode ser redistribuída ao longo do canal estuarino pelas forçantes hidrodinâmicas. Entretanto, os teores de MO nos sedimentos da BSM foram considerados baixos comparados a de outras áreas de mangue, visto o tamanho do bioma na região. Isto provavelmente ocorre devido as características da granulometria dos sedimentos, predominantemente arenosos. As argilas concentram duas vezes mais MO que siltes, e cerca de quatro vezes mais MO que as areias muito finas (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Este fato deve ser considerado na comparação entre os teores de MO nos dois estuários avaliados, considerando que um material menos grosso foi observado no ERA.

As porcentagens de MO no sedimento da BSM foram semelhantes às encontradas na Baía de Ha Long (Vietnam), com média de 1,65 % (HO; SWENNEN & VAN DAMME, 2010). Os valores de MO do ERA, significativamente superiores aos da BSM, são semelhantes aos detectados estuários dos rios Tinto e Odiel (Espanha) e no estuário do rio Parnaíba (Brasil), cujo valores variaram de 3,5 a 16,9 % e de 0,8 a 19 %, na 1ª e 2ª campanhas respectivamente (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2006; DE PAULA FILHO *et al.*, 2015).

De acordo com Ho; Swennen & Van Damme (2010), o CaCO_3 pode atuar como diluente da concentração de metais em sedimentos. A presença de CaCO_3 no ponto B04 do ERA foi constatada visualmente pela grande quantidade de resquíio de conchas de gastrópodes no sedimento. Essas conchas são constituídas principalmente por CaCO_3 (Costa *et al.*, 2015).

Percentuais semelhantes de CaCO_3 as do presente trabalho foram encontrados por Nilin *et al.* (2013) em alguns pontos do Rio Ceará (Brasil), com valores variando de 0,00 a 18,6 %. Os mesmos autores indicaram que as maiores percentagens são nas regiões de influência marinha. Os teores de carbonato na BSM foram similares em todo o canal estuarino, muito provavelmente porque todo o canal estava sobre influência marinha durante as campanhas de amostragem, com salinidade entre 29,49 e 37,62 g.kg^{-1} .

O Al é um elemento utilizado como normalizador, pois é encontrado em abundância na crosta terrestre e por ter fontes antropogênica de baixa concentração (BIANCHI, 2007). Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ dos ambientes do presente estudo, foram observadas porcentagens de concentrações abaixo do teor médio do Al nos folhelhos da crosta terrestre 8,4 % (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Desta forma, o fator de enriquecimento utilizado neste trabalho tendo o Al como elemento normalizador tenderá a superestimar os valores de FEs, em relação aos teores médios em folhelhos.

A origem natural do Al na região costeira do Maranhão pode ter origem dos depósitos sedimentares de bauxita existentes em bacias de drenagem regionais, que são lixiviados e que transportam o Al do continente para o estuário pela descarga fluvial.

Esse metal foi observado em maiores concentrações no ponto A02 da BSM, para ambas frações, devido a esse ponto estar localizado na zona similar a máxima de turbidez. No estuário, essa zona apresenta condições ótimas para a floculação à medida que a descarga fluvial encontra a água marinha, o que aumenta o fluxo de deposição de grande quantidade de sedimentos no corpo estuarino (MACHADO, 2011). O fator de enriquecimento indicou que há anomalia de Al de neste ponto, podendo também haver contribuição da atividade portuária que acontece nesse ambiente que exporta bauxita (BANDEIRA, 2013; IOS, 2008).

No ERA as maiores concentrações de Al estavam presentes na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$ da 1ª campanha. Essa campanha sofreu ainda influência da

descarga fluvial da bacia de drenagem que teve potencial para transportar do continente para o estuário o Al de origem predominantemente natural.

Em relação a fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ no ERA, a 2ª campanha apresentou as maiores concentrações decrescentes em direção a foz, corroborando a hipótese de que a entrada de Al era predominantemente de origem fluvial. As anomalias de Al foram observadas pelo fator de enriquecimento nos pontos B04 e B05 na 1ª campanha e B02 e B03 na 2ª campanha, entretanto variando de sem enriquecimento a enriquecimento menor.

As concentrações de Al na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$ em ambos ambientes do presente estudo foram abaixo aos encontrados por Cardoso *et al.* (2008), no Estuário de Lima (Portugal), que obtiveram valores de 7,52 %. A concentração de Al, na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, apresentou valores semelhantes aos observados no Rio Ceará por Nilin *et al.* (2013), que variaram de 0,07 a 2,29 %.

A principal fonte de Fe para as áreas de estudo é de origem litogênica, pois a região apresenta bacia sedimentar da Formação Barreiras, que é constituída blocos de arenito médio a grosso ferruginosos (SOUSA, 2000). As maiores concentrações de Fe foram obtidas na 2ª campanha na BSM nas duas frações granulométricas analisadas, devido as condições ambientais que favorecem a precipitação desse metal na forma de óxi-hidróxidos de Fe.

Contudo, os percentuais do Fe nas frações granulométricas $< 63 \mu\text{m}$ dos sedimentos da BSM foram inferiores em relação as porcentagens médias dos folhelhos da crosta terrestre 4,7 % (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Na BSM o FE do Fe não foi significativo na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, com tendência a aumentar na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$.

No ERA a fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ apresentou valores superiores em relação as porcentagens dos folhelhos da rocha sedimentar da crosta terrestre, durante a 2ª campanha. O gradiente desse metal no ambiente pode estar associado relacionados a insumos continentais de matéria de drenagens urbanas (NILIN *et al.*, 2013).

A concentração média do Fe na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, em ambos os ambientes do presente estudo, foram superiores ao valor de 0,80 % obtido no Estuário de São Vicente (Brasil) (AMORIM *et al.*, 2007). O teor de Fe, na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, na BSM, apresentou valores inferiores aos determinados

para o ERA. Os teores no ERA foram superiores aos encontrados por Nilin *et al.* (2013) e Paula Filho *et al.* (2015). Os percentuais variaram de 0,3 a 2,5 % do Delta do Parnaíba e de 0,09 a 2,48 % no Rio Ceará.

O fator de enriquecimento do Mn na BSM mostrou que a partir do ponto A02 há um maior enriquecimento de Mn nos sedimentos amostrados em ambas campanhas na fração granulométrica < 2 mm, sugerindo um aporte de Mn para os sedimentos do estuário a partir deste local. Os valores de OD entre as campanhas não apresentaram variabilidade significativa entre as campanhas, contudo é possível observar maiores valores a partir de A03 da 1ª campanha. Enquanto na 2ª campanha os teores de OD foram mais constantes e menores as variações dos FEs do Mn. Como o Mn deposita em regiões estuarinas principalmente como óxi-hidróxidos (LACERDA; RIBEIRO JR & GUEIROS, 1999) provavelmente a hidroquímica de águas marinhas bem oxidadas dominantes na BSM foram responsáveis pelas deposições do Mn entre as campanhas realizadas.

O enriquecimento também foi observado entre os pontos B01 ao B04 do ERA durante a 1ª campanha, entretanto como observado na avaliação granulométrica no ERA os sedimentos foram classificados como pobremente selecionados a moderadamente bem selecionados. Esta variabilidade maior da granulometria, potencialmente consequente de uma maior variabilidade hidrodinâmica, pode ter causados alterações mais significativas na dispersão das deposições de Mn neste estuário.

Os FEs do Mn e Fe mais elevados na fração granulométrica < 63 µm no ERA apontam para o fato de que estes metais estão fortemente associados a partículas de tamanho de argila na matriz de sedimentos, corroborando com a hipótese de que os óxi-hidróxidos de Mn-Fe são adsorvidos nas superfícies de partículas finas como observado em outro estudo (WILLIAMS & BLOCK, 2016).

A retenção do Mn no sedimento, também pode ocorrer quando o pH o teor de MO são altos (NAYAK, 2016), o que pode explicar a alta retenção do Mn nos sedimentos do ERA. Contudo, observa-se, comparativamente, que nos pontos da BSM que a concentração da MO é baixa e que há um aumento do tamanho do grão. Isso pode indicar que o Mn nesse ambiente pode ser de origem do complexo portuário que trabalha com o carregamento de minério de manganês.

O teor médio de Mn na fração granulométrica < 2 mm, para ambos ambientes do presente estudo, foram superiores aos observados por Cardoso *et al.*

(2008), nos sedimentos no Estuário de Lima (Portugal), cujos autores obtiveram concentrações médias de $240 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, a BSM e o ERA exibiram valores inferiores aos encontrados no Delta do Parnaíba (Brasil) e no Golfo de Morbihan (França), que apresentaram variação de 145 a $1.356 \mu\text{g.g}^{-1}$ e de 16,6 a $732,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (ONG *et al.*, 2012; DE PAULA FILHO *et al.*, 2015).

Em relação ao Cr na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, durante a 1ª campanha da BSM, também foi encontrado maior teor no ponto A02, associado a MO e ao grupo do Al, Ni e Cu. Durante a 2ª campanha, para ambas as frações granulométricas os teores mais elevados foram observados nos pontos A01 e A02, porém os FEs indicam sedimento sem enriquecimento e de ou enriquecimento menor de Cr. Esse comportamento deposicional do Cr provavelmente reflete as deposições da zona similar a máxima de turbidez, por ser uma zona de aglomeração e sedimentação de sedimentos da coluna d'água para o fundo estuarino. Entre as duas campanhas, o Cr esteve associado ao alumínio, indicando origem litogênica do metal para esse ambiente.

O fator de enriquecimento do Cr no ERA, na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, corrobora com a afirmação de ter origem natural, visto que os sedimentos não apresentam enriquecimento, ou enriquecimento menor. Entretanto, na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, os FEs variaram de sem enriquecimento a enriquecimento significativo. Cardoso *et al.* (2008) observou aumento na concentração de Cr em direção ao mar, apresentando distribuição inversa à observada no presente trabalho. Quando observados os FEs do Cr na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ no ERA, esse comportamento tende a se repetir, maior enriquecimento associado aos pontos B01 a B03, nos pontos mais a montante.

Na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, a concentração do Cr na BSM e ERA foram inferiores aos observados por Cardoso *et al.* (2008) no Estuário do Lima (Portugal), e por Amorim *et al.* (2007) na Baía de Santos (Brasil). Os autores obtiveram concentrações de $47 \mu\text{g.g}^{-1}$ e de 19 a $89 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Amorim *et al.* (2007) vincularam a presença de Cr na baía com a proximidade do porto.

Em relação a fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, os dados corroboram com os valores encontrados no Estuário do Rio Bacanga (MA, BR), localizado na mesma região do presente estudo. As concentrações médias variaram de 27,1 a $90,45 \mu\text{g.g}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2015). O Cr na BSM apresentou valores inferiores e o ERA valores

superiores aos observados por Nilin *et al.* (2013) no Delta do Parnaíba (Brasil), que apresentou variação de 1,5 a 38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Enquanto o Rio Ceará (Brasil) exibiu valores superiores e inferiores, a BSM e o ERA respectivamente, com variação de 5,12 a 76,06 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (PAULA FILHO *et al.*, 2015).

A distribuição do Pb foi semelhante ao do Cr em ambos ambientes. A maioria das concentrações de Pb, observadas no presente estudo, foram superiores ao valor médio de Pb de 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dos folhelhos da crosta terrestre (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). As concentrações na fração granulométrica < 63 μm na BSM e no ERA refletem a associação desse metal com o tamanho do grão fino.

De acordo com Oliveira & Marins (2011) a disposição de resíduos sólidos urbanos em locais inadequados, tais como, pilhas, são importantes fontes de Pb e Cr. Porém, na BSM a atividade portuária tem potencial para causar contaminação de Pb e Cr devido a erosão de cascos de navios e equipamentos portuários.

Entretanto, nas duas frações granulométricas do ERA, foi observado o enriquecimento de Pb nos sedimentos (MENG *et al.*, 2008). O acúmulo também pode ser atribuído ao aumento dos insumos da erosão natural, observado o alto grau de urbanização da área que a descarga fluvial transporta da bacia de drenagem para o estuário (BAPTISTA NETO *et al.*, 2013). Esse metal também é considerado um elemento de risco proveniente de efluente hospitalar (USEPA, 1989), corroborando com o hospital localizado na margem próximo ao ponto B03 do ERA.

As altos valores de Pb na fração granulométrica < 2 mm do ERA, também foi observada no estuário de Cisanggarung (Indonésia) por Budiyanto & Lestari (2014). Os autores associaram as propriedades físico-químicas da água e sedimentos, pois os metais tendem a precipitar com a presença de água salina com pH básico, cuja a deposição de Pb dissolvido e particulado pode contribuir para o enriquecimento de Pb no sedimento.

De acordo com o fator de enriquecimento observado para o Pb, esse elemento mostrou estar fortemente enriquecido no ERA em relação a BSM, o que sugere a origem antropogênica em ambas frações granulométricas analisadas. Costa *et al.* (2015) e Meng *et al.* (2008) descreveram que o Pb pode ser oriundo da deposição do pó atmosférico da queima de combustíveis e a emissão de fontes de poluição móvel na descarga do mar e do rio, assim como rejeitos urbanos (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

A concentração de Pb na fração granulométrica < 2 mm, na BSM e no ERA foram inferiores aos da Baía de Guanabara (Brasil), uma região altamente industrializada e urbanizada, onde as concentrações variaram de 40 a 58 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (FARIA & SANCHEZ, 2000).

Para a fração granulométrica < 63 μm , Nilins *et al.* (2013) e Paula Filho *et al.* (2015) encontraram concentrações de Pb superiores a BSM e inferiores ao ERA. Os respectivos autores obtiveram valores variando de 2,7 a 30,59 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no Rio Ceará (Brasil) e de 1,3 a 28 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e no Delta do Parnaíba (Brasil). Os dados de Pb corroboram com os valores encontrados no Estuário do Rio Bacanga (Brasil), localizado na mesma região da área do presente estudo. As concentrações médias variaram de 25,4 a 94,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2015).

A maioria das concentrações do Cu em ambos ambientes, na fração granulométrica < 63 μm do sedimento foram abaixo aos folhelhos da crosta terrestre para ambas campanhas (45 $\mu\text{g.g}^{-1}$), por exceção do ponto B02 da 2ª campanha do ERA na fração granulométrica < 63 μm (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

A decrescente distribuição do Cu, de montante a jusante do ERA, tem sido observada devido a diluição dos sedimentos e a à descarga doméstica de esgoto na região causada pela população a montante dos ambientes (NELSON & LAMOTHE, 1993; COSTA *et al.*, 2015). Assim como o Cr, o Cu frequentemente é ligado a fração residual do sedimento (PASSOS *et al.*, 2011). Essa característica associada a baixa quantidade de material fino pode explicar a baixa concentração desse metal na BSM.

Contudo, o fator de enriquecimento do Cu nos pontos a montante do ERA, uma área de ampla urbanização, indicou que a presença do metal nesse ambiente é potencialmente de origem antrópica, em ambas campanhas e frações granulométricas. Uma possível fonte de Cu são os diversos emissários que despejam esgotos domésticos *in natura* existentes na região. De acordo com o Williams & Block (2016), o Cu pode ser oriundo da liberação da tinta anti-incrustante usadas em barcos e o influxo do uso de fungicidas na agricultura na bacia hidrográfica.

A concentração de Cu na fração granulométrica < 2 mm, na BSM e no ERA foram inferiores as encontradas na Baía de Guanabara (Brasil), que obteve concentrações variando de 40 a 79 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (FARIA & SANCHEZ, 2000). Para a fração granulométrica < 63 μm , Nilins *et al.* (2013) e Paula Filho *et al.* (2015) encontraram concentrações de Cu superiores a BSM e inferiores ao ERA. Os respectivos autores obtiveram valores variando de 0,63 a 35,38 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 1,5 a 48 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no Rio Ceará

(Brasil) e no Delta do Parnaíba (Brasil). Os dados de Cu foram superiores aos valores encontrados no Estuário do Rio Bacanga (Brasil), localizado na mesma região da área do presente estudo. As concentrações médias variaram de 1,66 a 13,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2015).

Todos os pontos da BSM e ERA (fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$) apresentaram concentrações de Ni abaixo do valor dos folhelhos da crosta terrestre de 68 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Observa-se na BSM obteve a mesma distribuição espacial dos metais já mencionados, com os maiores valores no ponto A02 devido a esse local ser na zona similar a máxima de turbidez do estuário.

Na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, o ponto B04 do ERA apresentou o maior valor devido a esse local ter um emissário de esgoto doméstico que despejo o mesmo sem algum tipo de tratamento. Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$, observa-se que houve um gradiente de montante a jusante, podendo estar associada a diluição da dos resíduos poluídos despejados pelas atividades industriais e urbanas na zona (BAPTISTA NETO, 2015). Assim como o Cr e o Pb, o Ni é outro metal de risco de origem hospitalar e de resíduos poluídos despejados pelas atividades industriais e urbanas (BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; USEPA, 1989).

A concentração do Ni na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$, Cardoso *et al.* (2008) obtiveram concentrações superiores a BSM e inferiores ao ERA. Sendo observados valores médios 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no Barco do Porto (Portugal).

Na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ (WILLIAMS & BLOCK, 2016) encontrou concentração média superior ao do presente trabalho, com 26 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no estuário do Río Espíritu Santo (Porto Rico). Os dados de Ni foram superiores aos valores encontrados no Estuário do Rio Bacanga (MA, Brasil), localizado na mesma região da área do presente estudo. As concentrações médias variaram de 0,22 a 10,31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2015)

Assim como a distribuição dos metais anteriores, o Zn decresceu de montante a jusante em ambos ambientes. Na BSM foi observado que o Zn não apresentou variação significativa entre as campanhas, enquanto no ERA apresentou. Nelson & Lamothe (1993) também encontraram essa variação nos estuários dos rios Tinto e Odiel (Espanha). A distribuição foi associada à diluição dos sedimentos pela água marinha.

A associação do Zn no grupo dos carbonatos na BSM indica que este metal está co-precipitados no ambiente com óxi-hidróxidos de Fe-Mn. De acordo com Ho;

Swennen & Van Damme (2010), o CaCO_3 atua como agente de diluição da concentração de metais, principalmente do Mn.

O fator de enriquecimento para o Zn mostrou que o ponto A02 (fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$) da BSM apresentou enriquecimento. No ERA, a maioria dos pontos a montante, na 1ª campanha, estão com indicação de enriquecimento, ora associado a Fe e Ni (fração granulométrica $< 2 \text{mm}$), ora associado aos carbonatos e MO com origem similar à do Cr, indicando diferentes origens para o Zn.

O Zn, associado a Fe e Ni na fração mais grossa indica fonte natural, enquanto que as associações na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ potencialmente indica origem antropogênica. O Zn nos ambientes podem ser de resultantes de atividades agrícolas, resíduos hospitalares, combustão de combustíveis fósseis e efluentes domésticos são possíveis fontes de Zn para o ambiente estuarino (USEPA, 1989; OLIVEIRA & MARINS, 2011; BUDIYANTO & LESTARI, 2014; NETO, 2015).

A concentração média de Zn na fração granulométrica $< 2 \text{mm}$, a BSM obteve valores inferiores e o ERA valores superiores em comparação ao do Estuário de São Vicente (Brasil), com médias de para o Zn de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$. No Estuário de São Vicente (Brasil), os valores observados foram observados aos encontrados nos ambientes do presente estudo, que apresentou valores de 31 a $147 \mu\text{g.g}^{-1}$ (AMORIM *et al.*, 2007).

Em comparação a concentração do Zn na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ do Delta do Parnaíba, os valores do presente trabalho foram inferiores aos da BSM e do ERA. Esse metal no Delta do Parnaíba variou de 5,47 e $110,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ (NILIN *et al.*, 2013). Os dados de Zn foram superiores aos valores encontrados no Estuário do Rio Bacanga (Brasil), localizado na mesma região da área do presente estudo. As concentrações médias variaram de 13,65 a $94,49 \mu\text{g.g}^{-1}$ (DA SILVA *et al.*, 2015).

As análises de agrupamentos na BSM da fração granulométrica $< 2 \text{mm}$ mostram que os metais presentes no ambiente apresentam diferentes origens e carreadores. Enquanto, um segundo grupo é composto por Pb, Cr, Ni, Al, Cu e MO apresentam a mesma fonte. Isso é devido à associação dos metais-traço com Al, em minerais secundários. Como mencionado anteriormente, o Al é um elemento de intemperismo da crosta terrestre (AGUIAR; MARINS & ALMEIDA, 2007). Essa relação também indica que Al de minerais secundários está associado a MO. A associação de minerais secundários como as argilas com a MO orgânica é comum em vários ambientes sedimentares (FERNANDES *et al.*, 2016).

No ERA, a avaliação geoestatística apontou que Fe, Zn, Ni, Mn, Pb e Cr estão fortemente associados, indicando uma mesma origem continental durante a 1ª campanha, na fração granulométrica < 2 mm. Um segundo grupo novamente aponta para associação de minerais de Al com a MO e Cu e que todos estes metais e a própria MO estão associados aos carbonatos nestes sedimentos. Os metais podem estar co-precipitados no ambiente na forma de óxi-hidróxidos de Fe-Mn e com aluminossilicatos, que tem forte afinidade com a MO (OLIVEIRA & MARINS, 2011). Esta avaliação para a 2ª campanha mostra que o principal carreador geoquímico, na mesma fração, é a MO, seguida pelos carbonatos. Os metais Cu e Pb se destacam do grupo dos carbonatos indicando uma maior associação destes com a MO, provavelmente oriundos de efluentes domésticos e urbanos (BAPTISTA NETO *et al.*, 2013).

No ERA, na fração granulométrica < 63 µm, na 1ª campanha, a relação entre o Pb, Fe, Cu e o Cr pode indicar que os metais-traço podem estar presentes como co-precipitados aos oxi-hidróxidos de Fe no sedimento do estuário. Enquanto o Zn e o Ni apresentam origem diferenciada. Na 2ª campanha, a avaliação geoestatística indica que o Pb e Cr apresentam uma mesma fonte para o ambiente, podendo estar presente na forma de óxi-hidróxidos de Fe-Mn no sedimento estuarino. Observa-se que o Zn, Al, Cu e Ni, muito provavelmente são de uma mesma origem e estão associados ao CaCO₃ e a MO, que co-precipitaram Ni.

As baixas concentrações de metais encontrados na BSM, com exceção do Pb, sugerem uma baixa probabilidade de efeitos adversos para a biota aquática local, como observado em outro estudo (PAULA FILHO *et al.*, 2015), enquanto que os efeitos adversos da urbanização sem controle ambiental no ERA sugerem possíveis efeitos adversos na biota local.

8. CONCLUSÃO

As elevadas temperaturas, associadas a salinidade típicas de águas costeiras ($5 > 30 \text{ g.kg}^{-1}$) e pH variando de neutro a básico, caracterizam a Baía de São Marcos e o Estuário do Rio Anil como estuários equatoriais tropicais tipicamente dominado pelas macromaré. O OD apresentou baixos teores no Estuário do Rio Anil provavelmente devidos ao alto consumo pelos micro-organismos aeróbicos, para a degradação da matéria orgânica.

Regiões similares a zona máxima de turbidez foi observada nos pontos A02 e A03 no Baía de São Marcos, enquanto no Estuário do Rio Anil esteve localizada nos pontos B02 e B03 devido as altas concentrações de MPS observadas, durante as campanhas.

A classificação textural da Baía de São Marcos e do Estuário do Rio Anil é característica de estuário de elevada hidrodinâmica, apresentando predominância de tamanhos de grãos classificados como areia. Entretanto, a granulometria do Estuário do Rio Anil mostrou diferenciação da granulometria entre as campanhas realizadas, mesmo tratando-se de um período seco, e menor seleção dos grãos comparado a Baía de São Marcos.

Os resultados das determinações de metais em sedimentos obtidos nas amostras dos dois estuários, nas frações granulométricas $< 2 \text{ mm}$ e $< 63 \mu\text{m}$, resultaram em teores comparativamente diferenciados e diferentes interpretações geoquímicas. Onde a maioria das concentrações dos metais foram maiores na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ do que na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$. A associação dos metais com essa fração granulométrica do sedimento pode provocar a liberação dos metais com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais.

As concentrações dos metais na fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$ permite observar predominantemente a origem natural dos materiais. Enquanto na fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ ao concentrar metais-traço no material mais fino, facilita a detecção destes metais pela espectrometria de absorção atômica e a identificação das diferentes origens dos metais na Baía de São Marcos e no Estuário do Rio Anil.

O acréscimo das concentrações dos metais-traço nos sedimentos de interesse ambiental, foram obtidas no Estuário do Rio Anil em comparação a Baía de São Marcos, em ambas frações granulométricas analisadas. Isso evidencia a forte influência da densidade demográfica sobre o ambiente, principalmente pela emissão

de esgoto doméstico e hospitalar que contribuem para a entrada de metais de origem antropogênica no ambiente.

Na Baía de São Marcos apresentou na zona similar a máxima de turbidez no ponto A02, local onde foram observadas as maiores concentrações em sedimentos, determinadas neste estudo. Nesse estuário, a maioria das concentrações dos metais mostram decaimento dos FEs de montante a jusante, mostrando que a forte hidrodinâmica do ambiente tem influência na granulometria e na lixiviação dos metais no sedimento, considerada a fração granulométrica < 2 mm. Em relação à fração granulométrica < 63 μm , uma vez que o material coletado não gerou massa suficiente de amostra para a determinação dos metais nesta fração, este estudo deve ser repetido para melhor interpretação das diferentes origens de metais para este estuário.

O Estuário do Rio Anil apresentou decréscimo da granulometria, altos teores de MO e CaCO_3 e maiores teores de metais, em relação a BSM, de montante a jusante do estuário. Nesse estuário, foi observada variação temporal dos FEs dos metais avaliados, com os maiores FEs observados na fração granulométrica < 2 mm, na 1ª campanha. Enquanto na fração granulométrica < 63 μm , os maiores FEs ocorreram na 2ª campanha, evidenciando que com o andamento do período seco as fontes de origem antrópica são mais facilmente evidenciadas nesta fração.

Contudo, o uso dos teores médios dos folhelhos da crosta pode ter gerado uma subestimativa dos FEs, o que depende da necessidade de futuros estudos para a determinação dos valores de backgrounds geoquímicos da região do presente estudo.

Os dados estatísticos mostraram que para a maioria dos parâmetros da Baía de São Marcos não apresentaram variação significativa para entre as campanhas amostrais. Enquanto o Estuário do Rio Anil houve variabilidade significativa entre as campanhas. Essa variabilidade evidencia que os processos físicos, químicos e geoquímicos são alterados com a intensificação do período seco na região.

As correlações estatísticas indicaram que com o aumento do período seco o CaCO_3 tendeu a ser o principal carreador geoquímico dos metais nos dois estuários. Entretanto, no Estuário do Rio Anil a MO foi o principal carreador e intensificou sua capacidade de carreamento com o aumento do período seco, evidenciando que no

período mais seco a fonte antropogênica da MO potencialmente se tornou mais importante como carreador geoquímico dos metais avaliados.

A capacidade de carreamento da MO mais evidente no período de seco no Estuário do Rio Anil, onde foram observados os maiores fatores de enriquecimento de metais—traço de preocupação ambiental, aponta para o necessário monitoramento e gestão ambiental deste estuário. Os metais ao estarem biodisponíveis, devido a sua associação geoquímica com a MO, muito provavelmente oriunda de efluentes domésticos e urbanos, o que facilita a incorporação destes metais tóxicos em organismos utilizados pela população local como alimento, e aumenta o risco ambiental da região. Portanto, sugere-se futuros estudos objetivando a determinar a concentração de metais e o risco à saúde humana associada ao consumo dos pescados comercializados na Ilha do Maranhão.

9. REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M.S.; CARR, R. S.; RACHID, B.R.F.; SOUSA, E.C.P.M.; HORTELANI, M.A.; SARKIS, J.E. Influence of a Brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 875–885, 2005.

ADDADI, L.; JOESTER, D.; NUDELMAN, F.; WEINER, S. Mollusk shell formation: A source of new concepts for understanding biomineralization processes. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 4, p. 980–987, 2006.

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

ALCÂNTARA, E. H. Mudanças climáticas, incertezas hidrológicas e vazão fluvial: o caso do estuário do Rio Anil. **Revista Caminhos de Geografia**, v. 8, n. 12, p. 158–173, 2004.

AMARAL, R. F. DO; ALFREDINI, P.; SOUZA, O. J. **Caracterização hidrossedimentológica das ondas de areia do canal de acesso do complexo portuário do Maranhão**. IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário/II Congresso do Quaternário de Países de Línguas Ibéricas/II Congresso sobre Planejamento e Gestão da Zona Costeira dos Países de Expressão Portuguesa. Anais. Recife, 2003

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Metal and trace element assessment of estuary sediments from Santos, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **International Nuclear Atlantic Conference**, p. 9, 2007.

APRILE, F. M.; BOUVY, M. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá River Basin, north eastern Brazil. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2008.

ARAÚJO, A. M.; MINEIRO, A. L. B.; CANTALICE, J. R. DE B. Estimativa do potencial de sedimentação e erosão: caso Manguezal do Pina, Recife (PE). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 133–140, 2011.

ARAÚJO, E. P. D. A.; TELES, M. G. L.; LAGO, W. J. S. **Delimitação das bacias hidrográficas da Ilha do Maranhão a partir de dados SRTM**. Anais XIV

Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2009. Disponível em: <http://marte.sid.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2008/11.17.23.07.25/doc/4631-4638.pdf?languagebutton=pt-BR> Acesso em: 20 nov. 2017.

ARNDT, S.; REGNIER, P.; VANDERBORGHT, J. P. Seasonally-resolved nutrient export fluxes and filtering capacities in a macrotidal estuary. **Journal of Marine Systems**, v. 78, n. 1, p. 42–58, 2009.

ASP, N.E.; SCHETTINI, C.A.F.; SIEGLE, E.; DA SILVA, M.S.; DE BRITO, R.N.R. The dynamics of a frictionally- dominated Amazonian estuary. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 3, p. 391–403, 2012.

AUDRY, S.; BLANC, G.; SCHÄFER, J.; CHAILLOU, G.; ROBERT, S. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 9, p. 2264–2282, 2006.

AZEVEDO, A. C. G. DE; FEITOSA, F. A. N.; KOENING, M. L. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais no Golfão Maranhense, **Brasil. Acta Botanica Brasilica**, v. 22, n. 3, p. 870–877, 2008.

BANDEIRA, I. C. N. **Geodiversidade do Estado do Maranhão**. Programa de Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade- CPRM 294 p. Teresina, Brasil, 2013.

BAPTISTA NETO, J. A.; PEIXOTO, T. C.S.; SMITH, B. J.; MCALISTER, J. J.; PATCHINEELAM, S. M.; PATCHINEELAM, S. R.; FONSECA, E. M. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: A preliminary study. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 4, p. 1317–1327, 2013.

BARRIO-PARRA, F.; ELÍO, J.; DE MIGUEL, E.; GARCÍA-GONZÁLEZ, J. E.; IZQUIERDO, M.; ÁLVAREZ, R. Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system. **Environmental Geochemistry and Health**, p. 1–12, 2017.

BELZUNCE, M. J.; SOLAUN, O.; FRANCO, J.; VALENCIA, V.; BORJA, Á. Accumulation of organic matter, heavy metals and organic compounds in surface sediments along the Nervión Estuary (Northern Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1407–1411, 2001.

BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. New York: OXFORD University Press, 2007.

BIATI, A.; KARBASSI, A. R.; HASSANI, A. H.; MONAVARI, S. M.; MOATTAR, F. Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 2, p. 327–336, 2010.

BLEWETT, T. A.; LEONARD, E. M. Mechanisms of nickel toxicity to fish and invertebrates in marine and estuarine waters. **Environmental Pollution**, v. 223, p. 311–322, 2017.

BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; LEE, S. Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. **Journal of Sea Research**, v. 59, n. 1–2, p. 44–58, 2008.

BUDIYANTO, F.; LESTARI, L. Distribution of metals in Cisanggarung estuary sediment West Java, Indonesia. **Marine Research in Indonesia**, v. 39, n. 1, p. 23–30, 2014.

CAMERON, V.; VANCE, D. Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 128, p. 195–211, 2014.

CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. W. **Estuaries**. In: HILL, M. N. (Ed.). . The Sea. 2. Edição. New York: John Wiley and Sons, p. 306–324, 1963.

CAPITANI, E. M. DE; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. DE. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina**, v. 42, n. 3, p. 301–308, 2009.

CARDOSO, I.; GRANADEIRO, J. P.; CABRAL, H. Benthic prey quantity and quality in the main mudflat feeding areas of the Tagus Estuary: Implications for bird and fish populations. **Ciências Marinas**, v. 34, n. 3, p. 283–296, 2008.

CARDOSO, R.; ARAÚJO, M. DE F.; FREITAS, M. DA C.; FATELA, F. Geochemical characterization of sediments environments of Lima Estuary (NW Portugal) from marginal. **Revista Electrónica de Ciências da Terra**, v. 5, n. 11, p. 1–11, 2008.

CARVALHO, A. P.P.; ZHONGHUA, T.; CORREIA, M. M. F.; NETO, J. P. C. Study of physical-chemical variables and primary productivity in Bacanga River Estuary Dam, São Luis, Maranhão, Brazil. **Researcher**, v. 2, n. 2, p. 10, 2010.

COSTA, E. S.; GRILO, C. F.; WOLFF, G. A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R. C. L.; NETO, R. R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1–2, p. 259–268, 2015.

COUCEIRO, M. A. A.; SCHETTINI, C. A. F. Estudo da dinâmica dos sedimentos em suspensão do estuário do Rio Rarangua (SC): Possíveis efeitos da drenagem ácida da atividade de mineração de carvão. **Geociências**, v. 29, n. 2, p. 251–266, 2010.

CVDR. COMPANHIA DO VALE DO RIO DOCE. **Regulamento do Terminal Marítimo de Ponta da Madeira**. São Luís: Educação VALE, 2011.

DA SILVA, G. S.; CÔRREA, L. B.; MARQUES, A. L.B.; MARQUES, E. P.; DE NUNES, M. L.F.; DE SOUSA, EL. R.; DA SILVA, G. S. The role of metals and their fractions in the Bacanga River estuary: An example of the anthropogenic interference in a tropical ecosystem. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1130–1144, 2015.

DAUVIN, J. C. Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: The case of the Seine estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, n. 1–5, p. 160–169, 2008.

DHN. **Roteiro Costa Norte da Baía do Oiapoque ao Cabo Calcanhar, Rios Amazonas, Jari e Trombetas, Rio Pará**. 4. ed. Niterói, RJ: Diretoria de Hidrografia e Navegação, 2013.

DOEBRICH, J. Copper — A Metal for the Ages How Do We Use Copper ? Where Does Copper Come From ? **USGS Science for a Changing World**, n. Maio, p. 1–4, 2009.

DOEBRICH, S. J.; KROPSCHOT, J. L. **Zinc - The Key to Preventing Corrosion**. United States Geological Survey USGS. Reston, VA, 2011.

DUFFUS, J. H. Heavy Metals— A meaningless term? (IUPAC Technical Report), **Pure and Applied Chemistry**, 2002.

DUQUESNE, S.; NEWTON, L. C.; GIUSTI, L.; MARRIOTT, S. B.; STARK, H. J.; BIRD, D. J. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K. and their spatial distribution in sediments. **Environmental Pollution**, v. 143, n. 2, p. 187–196, 2006.

EISMA, D. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. **Netherlands Journal of Sea Research**, v. 20, n. 2–3, p. 183–199, 1986.

EL-ROBRINI, M.; VALTER MARQUES, J.; SILVA, M. A. M. AL. DA; EL-ROBRINI, M. H. S.; FEITOSA, A. C.; TAROUCO, J. E. F.; SANTOS, J. H. S. DOS; VIANA, J. R. Maranhão. In: MUEHE, D. (Ed.). **Erosão e Progradação do Litoral Brasileiro**. Brasília: p. 87–130, 2006.

FARIA, M. D. M.; SANCHEZ, B. A. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers - Rio de Janeiro State - Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, n. 1, p. 120–133, 2000.

FERNANDES, A. M. *et al.* Combined analysis of trace elements and isotopic composition of particulate organic matter in suspended sediment to assess their origin and flux in a tropical disturbed watershed. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 844–854, 2016.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, n. 51, p. 3–26, 1957.

FURUKAWA, Y.; REED, A. H.; ZHANG, G. Effect of organic matter on estuarine flocculation: a laboratory study using montmorillonite, humic acid, xanthan gum, guar gum and natural estuarine flocs. **Geochemical Transactions**, v. 15, n. 1, p. 1, 2014.

GILBERT, E. R.; CAMARGO, M. G. DE; SANDRINI-NETO, L. R **Package “rysgran”**, 2015.

GONZÁLEZ-GORBEÑA, E.; ROSMAN, P. C. C.; QASSIM, R. Y. Assessment of the tidal current energy resource in São Marcos Bay, Brazil. **Journal of Ocean Engineering and Marine Energy**, v. 1, n. 4, p. 421–433, 2015.

HARIKUMAR, P. S.; NASIR, U. P. Ecotoxicological impact assessment of heavy metals in core sediments of a tropical estuary. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 7, p. 1742–1747, 2010.

HO, H. H.; SWENNEN, R.; VAN DAMME, A. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay Vietnam. **Geologica Belgica**, v. 13, n. 1–2, p. 37–47, 2010.

HUANG, J.; GE, X.; WANG, D. Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulate matters and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 24, n. 12, p. 2051–2059, 2012.

HYDES, D. J.; LISS, P. S. The behaviour of dissolved aluminium in estuarine and coastal waters. **Estuarine and Coastal Marine Science**, v. 5, n. 6, p. 755–769, 1977.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. **Zoneamento Geoambiental do Estado do Maranhão**. Salvador, Bahia- Brasil, p. 44, 1997.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA ESTATÍSTICA. **Sinopse do senso demográfico do Maranhão**. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=21&dados=0>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

IOS- INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL. **Estudo da cadeia produtiva do alumínio na região Norte do Brasil: O caso da empresa Alumar**, 2008.

ITURREGUI, A.; ARRIETA, N.; MURELAGA, X.; BACETA, J. I.; OLAZABAL, M. Á.; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I.; MADARIAGA, J. M. The relevance of the analytical methodology in the geochemical study of beach rock outcrops: Arrigunaga Beach inside the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Getxo, Basque Country). **Anal. Methods**, v. 6, n. 20, p. 8247–8257, 2014.

JAYACHANDRAN, P. R.; BIJOY NANDAN, S.; SREEDEVI, O. K. Water quality variation and nutrient characteristics of Kodungallur- Azhikode Estuary, Kerala, India. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 41, n. 2, p. 180–187, 2012.

JENNERJAHN, T.C.; BASTIAAN, A.; SOUZA, W.F.L.DE; CARVALHO, E.V.; MOLLENHAUER, G.; HOBNER, M. The tropical Brazilian continental margin. In: LIU, K. - K.; ATKINSON, L.; QUINONES, R.; TALAUE-MCMANUS, L. (Ed.). **Carbon and nutrient fluxes in continental margins: a global synthesis**. Berlin: Springer Verlag, p. 427–442, 2010.

JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. **Naturwissenschaften**, v. 89, n. 1, p. 23–30, 2002.

JOHNSON, J.; SCHEWEL, L.; GRAEDEL, T. E. The contemporary anthropogenic chromium cycle. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 22, p. 7060–7069, 2006.

KAMARUZZAMAN, Y.; ONG, M. C. Geochemical proxy of some chemical elements in sediments of Kemaman River Estuary, Terengganu, Malaysia. **Sains Malaysiana**, v. 38, n. 5, p. 631–636, 2009.

KENDALL, B.; ANBAR, A.; KAPPLER, A.; KONHAUSER, K. O. The Global Iron Cycle. **Fundamentals of Geobiology**, v. 1, p. 65–92, 2012.

KENNISH, M. J. **Encyclopedia of Earth Sciences Series: Encyclopedia of Estuaries**. 1. ed. New Brunswick, New Jersey: Springer Netherlands, 2016.

KING, S. W.; SAVORY, J.; WILLS, M. R. Physical and Chemical Properties of Aluminum. **CRC Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences**, n. May, p. 20, 1981.

KUMAR, V.; GILL, K. D. Aluminium neurotoxicity: Neurobehavioural and oxidative aspects. **Archives of Toxicology**, v. 83, n. 11, p. 965–978, 2009.

LACERDA, L. D.; RIBEIRO, J.; GUEIROS, B. B. Manganese dynamics in a mangrove mud flat tidal creek in SE Brazil. **Mangroves and Salt Marshes**, v. 3, n. 2, p. 105–115, 1999.

LI, Y.; ZHANG, H.; TU, C.; FU, C.; XUE, Y.; LUO, Y. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 181, p. 114–122, 2016.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biochemistry**. 2^a. ed. Conway, UEA: Elsevier, 2009.

LIU, G.; COLTON, E. B.; MÜLLER, D. B. **Stock Dynamics and Emission Pathways of the Global Aluminum Cycle Nature Climate Change**. Nature Publishing Group, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate1698>. Acesso em: 11 jun. 2017.

LOGAN, G.; LONGMORE, A. **Sediment organic matter and nutrients**. 2015. Disponível em: http://www.ozcoasts.gov.au/indicators/sediment_org_matter.jsp. Acesso em: 11 jun. 2017.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, N.; BORREGO, J.; MORALES, J. A.; CARRO, B.; LOZANO-SORIA, O. Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 68, n. 1, p. 297–304, 2006.

LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. **Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter**, v. 32, 1984.

MACHADO, C. G. Caracterização química dos agregados e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no complexo estuarino de Paranaguá (CEP). **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 64, p. 40–47, 2011.

MARTINS, A. L. P.; LOPES, M. J. S. Caracterização da população ribeirinha do estuário do Rio Anil (São Luís - MA), com base em aspectos sociais, econômicos e ambientais. **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, v. 22, Março, p. 9–16, 2009.

MENDES, C. H. C. F.; CASTRO, M. L. DE; VIEGAS, T. E. DE S. Direito à moradia e ocupação de espaços ambientalmente protegidos: O Programa de Aceleração de Crescimento na Bacia do Rio Anil (São Luís - MA) e os. **Periódico do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB**, v. 1, n. 2, p. 19, 2015.

MENG, W.; QIN, Y.; ZHENG, BI.; ZHANG, L. Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China. **Journal of environmental sciences** (China), v. 20, p. 814–819, 2008.

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

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo, Brasil, v. 8, 2012.

MOHANTA, M. K. **Geochemistry of iron ores**. In: Processing of Iron Ore. Capítulo 5. Jamshedpur, p. 44–57, 2007.

NAYAK, G. N. Bioavailability of Metals in Estuarine Sediments and Their Possible Impacts on the Environment. **Journal of Environmental and Social Sciences**, v. 2, n. 1, p. 1–4, 2016.

NELSON, C. H.; LAMOTHE, P. J. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. **Estuaries**, v. 16, n. 3, p. 496–511, 1993.

NETO, A. B. Composition and behaviour of heavy metals in suspended sediments in a tropical estuarine system, p. 1331–1344, 2015.

NILIN, J.; MOREIRA, L. B.; AGUIAR, J. E.; MARINS, R.; DENIS, M. DE S. A.; TITO, M. DA C. L.; COSTA-LOTUFO, L. V. Sediment quality assessment in a tropical estuary: The case of Ceará River, Northeastern Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 91, p. 89–96, 2013.

OLIVEIRA, T. S.; BARCELLOS, R. L.; SCHETTINI, C. A. F.; CAMARGO, P. B. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 3, p. 399–411, 2014.

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

ONG, M. C. *et al.* Geochemistry of metallic trace elements in surficial sediments of the Gulf of Morbihan, Brittany, France. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 21, p. 2215–2224, 2012.

PAIVA, B. P.; SCHETTINI, C. A. F.; PEREIRA, M. D.; SIEGLE, E.; MIRANDA, L. B.; ANDUTTA, F. P. Circulation and suspended sediment dynamics in a tropical estuary under different morphological setting. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 88, n. 3, p. 1265–1276, 2016.

PAMPLONA, F. C.; PAES, E. T.; NEPOMUCENO, A. Nutrient fluctuations in the Quatipuru River: A macrotidal estuarine mangrove system in the Brazilian Amazonian basin. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 133, p. 273–284, 2013.

PASSOS, E. DE A.; ALVES, J. DO P. H.; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 828–835, 2011.

PAULA FILHO, F. J. DE; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D. DE; AGUIAR, J. E.; PERES, T. F. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 424–428, 2015.

PEJRUP, M. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments a new approach. In: BOER, P. L. DE; GELDER, A. VAN; NIO, S. D. (Eds.). **.Tide-Influenced Sedimentary Environments and Facies**. 1^a ed. Netherlands: Sedimentology and petroleum geology, p. 289–299, 1988.

PEREIRA, M. D.; SIEGLE, E.; DE MIRANDA, L.B.; SCHETTINI, C. A. F. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: Estuário de Caravelas (BA). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 3, p. 427–444, 2010.

QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S. DA; ARBILLA, G.; MOREIRA, M. DE F. R.; ARAÚJO, U. C.; MATTOS, R. DE C. O. DA C.; SANTOS, L. S. C. Controle das emissões de chumbo particulado no entorno de uma reformadora de baterias da cidade do Rio de Janeiro usando ar como indicador. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 475–480, 2003.

RADKE, L. C.; FORD, P. W.; WEBSTER, I. T.; ATKINSON, I.; DOUGLAS, G.; OUBELKHEIR, K.; LI, J.; ROBSON, B.; BROOKE, B. Biogeochemical zones within a macrotidal, dry-tropical fluvial-marine transition area: A dry-season perspective. **Aquatic Geochemistry**, v. 16, n. 1, p. 1–29, 2010.

RAISWELL, R.; CANFIELD, D. E. **The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present**. 1. ed. European Association of Geochemistry, v. 1, 2012.

RECK, B. K.; MÜLLER, D.B.; ROSTKOWSKI, K.; GRAEDEL, T. E. Anthropogenic nickel cycle: Insights into use, trade, and recycling. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 3394–3400, 2008.

REGNIER, P.; WOLLAST, R. Distribution of Trace-Metals in Suspended Matter of the Scheldt Estuary. **Marine Chemistry**, v. 43, n. 1–4, p. 3–19, 1993.

RIJN, L. C. VAN. Unified View of Sediment Transport by Currents and Waves. IV: Application of Morphodynamic Model. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 133, n. 7, p. 776–793, 2007.

RODRIGUES, C. A. L.; RIBEIRO, R. P.; SANTOS, N. B.; ALMEIDA, Z. S. Patterns of mollusc distribution in mangroves from the São Marcos Bay , coast of Maranhão State , **Brazil. Acta Amazonica**, v. 46, n. 4, p. 391–400, 2016.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1984.

SAMARITANO, L.; CHAGAS, F. M.; BERNARDINO, J. C. M.; SIEGLE, E., TESSLER, M. G.; UEMURA, S. Hydrodynamic modeling over a sand wave field at São Marcos. **Marine and River Dune Dynamics**, n. Abril, p. 1–8, 2013.

SANTOS, J. M.; DOS SANTOS, L. O.; COSTA, J. A. S.; MENEZES, L. C. S.; HOLANDA, F. S. R.; BELLIN, I. C. Caracterização geoquímica orgânica e inorgânica de sedimentos de manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2139–2153, 2015.

SAVOYE, N.; DAVID, V.; MORISSEAU, F.; ETCHEBER, H.; ABRIL, G.; BILLY, I.; CHARLIER, K.; OGGIAN, G.; DERRIENNIC, H.; SAUTOUR, B. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 108, p. 16–28, 2012.

SAYYED JUNED, A.; BHOSLE ARJUN, B. The study of zinc metal concentration by spectrophotometric method from Godavari River at Nanded, Maharashtra. **Der Chemica Sinica**, v. 1, n. 2, p. 104–109, 2010.

SECID, S. D. E. D. C. E. D. U. **Plano diretor da bacia hidrográfica do Mearim: Diagnóstico da bacia**. Estado do Maranhão, v. I, 2014.

SECTUR, S. D. E. D. T. **Plano de desenvolvimento integrado do turismo sustentável – PDITS da área turística de São Luís**. São Luís: Chias Marketing Consultoria para Destinos, 2014.

SIGNORIN, M.; PEREIRA FILHO, J.; DELFIM, R.; SCHETTINI, C. A. F. Hidrodinâmica e nutrientes inorgânicos dissolvidos no estuário do Rio Perequê, SC. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 14, n. 2, p. 13–21, 2010.

SILVA, F. D.; SANTOS, A. M. DOS; CORRÊA, R. DA G. C. F.; CALDAS, A. DE J. M. Temporal relationship between rainfall, temperature and occurrence of dengue cases in São Luís, Maranhão, Brazil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 21, n. 2, p. 641–646, 2016.

SILVA, G. S. DA; SANTOS, E. A. DOS; CORRÊA, L. B.; BRANDES, A. L. M.; MARQUES, E. P.; SOUSA, E. R. DE; SILVA, G. S. DA. Avaliação integrada da qualidade de águas superficiais: grau de trofia e proteção da vida aquática nos rios Anil e Bacanga, São Luís (MA). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 245–250, 2014.

SILVA, R. N. M. DA; RODRIGUES, E. E.; LEITE, I. M.; MENDES, J. L. P.; FERNANDES, J. DE R. R. **Oferta e Demanda de água na Ilha de São Luís. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005.

SIMÕES, E. C. **Diagnóstico ambiental em manguezais dos complexos estuarinos da Baixada Santista e de Cananéia – São Paulo, no tocante a metais e compostos organoclorados**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2007.

SINGH, K. T.; NAYAK, G. N. Sedimentary and Geochemical Signatures of Depositional Environment of Sediments in Mudflats from a Microtidal Kalinadi Estuary, Central West Coast of India. **Journal of Coastal Research**, v. 253, n. 253, p. 641–650, 2009.

SONG, Y.; JI, J.; MAO, C.; YANG, Z.; YUAN, X.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Heavy metal contamination in suspended solids of Changjiang River - environmental implications. **Geoderma**, v. 159, n. 3–4, p. 286–295, 2010.

SOUSA, J. A.; CUNHA, K. N.; NUNES, Z. M. P. Influence of Seasonal Factors on the Quality of the Water of a Tidal Creek on the Amazon Coast of Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 65, p. 129–134, 2013.

SOUSA, J. K. C. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís – Maranhão**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SOUSA, S. B. D. Sistema aquífero da Ilha do Maranhão (MA) * (Aquifer system of the Maranhão Island, Maranhão, Brazil). In: **Anais do 1st Joint World Congress on Groundwater**. Fortaleza. p. 1–17, 2000.

SOUZA, A. P. R.; BRAGA, E. S.; BERTOTTI, M. On Site Stripping Voltammetric Determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in Water Samples of the Cananeia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex in Sao Paulo State, Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1320–1326, 2012.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V. L.; HAZIN, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1–13, 2015.

SPOSITO, G.; CHANG, L. J. L. A. C. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. **Soil science**, v. 46, p. 260–264, 1982.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273–1285, 1964.

TEUCHIES, J.; VANDENBRUWAENE, W.; CARPENTIER, R.; BERVOETS, L.; TEMMERMAN, S.; WANG, C.; MARIS, T.; COX, T. J. S.; VAN BRAECKEL, A.; MEIRE, P.. Estuaries as Filters: The Role of Tidal Marshes in Trace Metal Removal. **PLoS ONE**, v. 8, n. 8, p. 1–11, 2013.

TRANSPETRO. **Terminal São Luís**. In: Informações portuárias. 1a edição ed. São Luís, 2006.

USEPA. **Preliminary data summary for the hospitals point source category**. Washington, D.C. United States Environmental Protection Agency, 1989.

VALLE-LEVINSON, A. Definition and classification of estuaries. In: VALLE-LEVINSON, A. (Ed.). **Contemporary Issues in Estuarine Physics**. 1. ed. Estados Unidos: Cambridge University Press, p. 1–10, 2010.

VIEIRA, C. R. P.; PEREIRA, Q. R. S. A Imperatividade do Bem-Estar Social: das Águas do Rio Anil ao Desenvolvimento Urbanístico Sustentável. **Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB**, v. 1, n. 4, p. 22, 2016.

WANDERLEY, C. V. A.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; MOREIRA, I.; CARVALHO, Z. L. Evaluating sedimentation rates in the estuary and shelf region of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 50–64, 2014.

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

ZHANG, J. Heavy metal compositions of suspended sediments in the Changjiang (Yangtze River) estuary: Significance of riverine transport to the ocean. **Continental Shelf Research**, v. 19, n. 12, p. 1521–1543, 1999.

ZOURARAH, B.; MAANAN, M.; ROBIN, M.; CARRUESCO, C. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 67–78, 2009.