



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR

IGOR HAMID RIBEIRO AZEVEDO

DINÂMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO COMPLEXO ESTUARINO
ARRAIAL/ SÃO JOSÉ, MARANHÃO

São Luís- MA,
2019

IGOR HAMID RIBEIRO AZEVEDO

**DINÂMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO COMPLEXO ESTUARINO
ARRAIAL/ SÃO JOSÉ, MARANHÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Oceanografia.

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Área de conhecimento: Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Edvar Aguiar

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias

São Luís- MA,

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

Azevedo, Igor Hamid Ribeiro.
Dinâmica e distribuição de metais no Complexo Estuarino Arraial/ São José, Maranhão / Igor Hamid Ribeiro Azevedo.
- 2019.
127 p.

Coorientador(a): Francisco José da Silva Dias.
Orientador(a): José Edvar Aguiar.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Oceanografia/CCBS, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS, 2019.

1. Barramento Hidráulico. 2. Geoquímica. 3. Macromaré. 4. Metais- traço. 5. Zona Máxima de Turbidez.
I. Aguiar, José Edvar. II. Dias, Francisco José da Silva. III. Título.

IGOR HAMID RIBEIRO AZEVEDO

**DINÂMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO COMPLEXO ESTUARINO
ARRAIAL/ SÃO JOSÉ, MARANHÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Oceanografia.

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Área de conhecimento: Oceanografia Química.

Aprovado em 29/05/2019

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Edvar Aguiar (CCET/ BICT/ UFMA)
Doutor em Ciências Marinhas e Tropicais
ORIENTADOR

Dr. Francisco José da Silva Dias (LHiCEAI/ ICMar/ UFMA)
Doutor em Oceanografia Física
CO- ORIENTADOR

Dr^a. Rozane Valente Marins (LBC/ LABOMAR/ UFC)
Doutora em Geociências (Geoquímica)

Dr. Francisco José de Paula Filho (Central Analítica/ UFCA)
Doutor em Ciências Marinhas e Tropicais

São Luís-MA,

2019

*“Apesar de você amanhã há
de ser outro dia...”*

Chico Buarque

*A toda a família Azevedo, que apesar das
perdas continuamos unidos e firmes.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, pois apesar das adversidades enfrentadas nesses dois últimos anos, sempre me forneceu forças a não desistir e perseguir meus sonhos.

À família Azevedo, em especial, aos meus pais **Stélio** e **Socorro**, minha irmã **Susane** e sobrinha **Alice**, avô **Francisco** (*in memorian*), tios e tias, **Helaine** (*in memorian*), **Cleonice**, **Cléia**, **Lídia**, **Ana**, **Karine**, **Eurinice**, **Verlene**, **Paulo**, **Ana Lúcia** e **Guy Júnior**, meus primos, **Abdul**, **Filipe**, **Hugo**, **Guy Neto**, **Enéias**, **Gabriela**, **Gabriel** e **Samires**, que apesar da distância sempre me deram forças todos os dias em seus pensamentos e orações. À família Ribeiro, em especial, minha segunda mãe **Júlia**, meus primos, **Maiara**, **Priscila**, **Eduardo**, **Carol**, **Malu**, **Maju**, **Filypi** e **Felipe**, pelos incentivos acadêmicos e pessoais.

A minha amada namorada **Lourena Magalhães**, que apesar dos momentos de dificuldade e ausências, sempre me auxiliou e me apoiou, meu muito obrigado.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. José Edvar Aguiar** e co-orientador, **Prof. Dr. Francisco Dias**, o meu muito obrigado pelas orientações, estrutura, paciência e grande conhecimento transmitido. Grande parte dessa dissertação é em decorrência das indagações propostas pelos senhores.

Aos professores coordenadores do Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores (LHiCEAI), **Dr. Francisco Dias** e **Dr. Audálio Rebelo**, pelos ensinamentos e oportunidades, que auxiliaram em meu crescimento pessoal e, principalmente, acadêmico. A todos os componentes do LHiCEAI, **Laila Leite**, **Kassandra Borges**, **Vivian Santos**, **Rômulo Soares**, **Eduardo Kayk**, **Rubens Marques**, **Júlio Martins**, **Jefferson Horley**, **Hugo Lima** e **Vinícius Maciel**, o meu muito obrigado pelo conhecimento compartilhado, atividades de campo e momentos de descontração, vocês foram primordiais no desenvolvimento desse trabalho.

Agradecimento especial aos professores **Dra. Rozane Valente Marins** e **Dr. Luiz Drude de Lacerda**, responsáveis pelo Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) da Universidade Federal do Ceará (UFC), os meus mais sinceros agradecimentos pelo conhecimento repassado e por toda a infraestrutura disponibilizada para a realização das análises. A todos os integrantes

do LBC: **Ingra Belmino, Isabelle Caracas, Mariany Cavalcante, Raisal Siqueira** e, em especial, **Nielton, Ana Paula, Victor Lacerda, César Barrios e Thays Santos**. O meu muito obrigado, pela força, momentos de descontração e suporte para as análises laboratoriais nos momentos de maior dificuldade.

Aos coordenadores do Laboratório de Ecotoxicologia Aquática (Lab Ecotox), **Dra. Marianna Basso e Dr. Ricardo Luvizotto** por disponibilizar a infraestrutura para a filtração das amostras, bem como compartilhar conhecimento. Aos componentes do Lab Ecotox, em especial, **Thamires Torres, Jacyara Corrêa, Daniel e Laiane**.

Aos meus amigos **Adilson Borges, Amanda Lorena, Ananda Saraiva, Clarisse Figueiredo, Daniel Dionísio, Thamires Torres, Lucas Silva, Matheus Maia, Potira Manauara, Thaís Fróes** e que de alguma forma doaram um pouco de si, com palavras e risadas, para a realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de formação profissional.

As agências de fomento à pesquisa (**CNPq, FAPEMA e FUNCAP**) pelo financiamento do projeto o qual estava inserido o projeto. Em especial à **FAPEMA** pelo fomento da bolsa de Mestrado.

RESUMO

Os estuários são ambientes de extrema importância ecológica, desempenhando função fundamental na ciclagem dos nutrientes, metais e compostos orgânicos. Contudo, a intensa utilização das bacias de drenagem vem reduzindo a qualidade do compartimento biogeoquímico, principalmente o sedimentar. Neste contexto, encontra-se o Complexo Estuarino Arraial/ São José (CEASJ), estuário de macromaré localizado na interface Amazônia-Semiárido e receptor das bacias hidrográficas do Itapecuru, Munim, Tibiri e Paciência. O objetivo do presente estudo foi determinar as concentrações de metais (Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Pb e Ni) no sedimento de fundo, identificando os principais carreadores geoquímicos dos metais de acordo com a variação climática característica da região (chuva e seca). As campanhas de amostragem ocorreram em abril (chuva) e outubro (seca) de 2017, totalizando 29 pontos amostrais. Parâmetros físico-químicos, como temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH e material particulado em suspensão foram determinados em sub- superfície e no fundo da coluna de água. Com o auxílio da draga de *Gibbs* foram realizadas as coletas do sedimento de fundo, onde foram determinadas a % de matéria orgânica (MO), a granulometria e os metais. Os metais no sedimento foram mensurados na fração $< 0,63 \mu\text{m}$ através de espectrometria de absorção atômica em chama (AAS) utilizando extração parcial (água-régia 50%). Os parâmetros hidroquímicos variaram de acordo com o ciclo hidrológico da região, influenciado pela descarga fluvial durante o período chuvoso e ação das marés na estiagem. A fração arenosa foi a mais representativa ($> 85\%$) para ambos os períodos, com aumento da granulometria de montante à jusante. Constatou-se baixas concentrações de MO, com retenção à montante do CEASJ. As concentrações dos metais foram maiores durante o período chuvoso, à montante e próximos aos rios localizados na Região Metropolitana da Grande São Luís (RMGSL). Os maiores valores encontrados à montante estão relacionados com a região similar à Zona Máxima de Turbidez (ZMT) e o barramento hidráulico (BH). A correlação estatística demonstrou que os oxi- hidróxidos de Al, Fe, Mn e a MO foram os principais carreadores geoquímicos. O Fator de Enriquecimento (FE) estimou baixos níveis anômalos para os metais, indicando contribuições naturais para o ambiente. Contudo, o Pb demonstrou valores anômalos podendo ser resultado da composição mineralógica da geologia local ou contribuição antropogênica.

Palavras- chave: Geoquímica, Macromaré, Metais- traço, Zona Máxima de Turbidez, Barramento Hidráulico.

ABSTRACT

Estuaries are ecologically important environments, playing a fundamental role in the cycling of nutrients, metals and organic compounds. However, the intense use of drainage basins has reduced the quality of the biogeochemical compartment, especially sediment. In this context, the Arraial/São José Estuarine Complex (ASJEC), a macrotidal estuary located at the Amazon-Semi-Arid interface, with the rivers Itapecuru, Munim, Tibiri and Paciência flowing into it. The aim of the present study was to determine the concentrations of metals (Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Pb and Ni) in the bottom sediment, identifying the main geochemical carriers of the metals according to the climatic variation characteristic of the region (rainy season and dry season). Sampling campaigns occurred in April (rainy season) and October (dry season) in 2017, with a total of 29 sampling points. Physico-chemical parameters such as temperature, salinity, dissolved oxygen, pH and suspended particulate matter were determined on the surface and at the bottom of the water column. The bottom sediment sampling for percentage of organic matter (OM), grain size and metals was carried out with the aid of a Gibbs dredge. The metals in the sediment were measured in the fraction $<0.63 \mu\text{m}$ by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using partial extraction (50% Aqua-regia). The hydrochemical parameters varied according to the hydrological cycle of the region, influenced by the fluvial discharge during the rainy season and the action of the tides in the dry season. The sandy fraction was the most representative ($> 85\%$) for both periods, with the grain size increasing toward the downstream estuary. It was observed low concentrations of OM, and retention upstream the ASJEC. The concentrations of metals were higher during the rainy season, upstream and near the rivers located in the São Luís Metropolitan Region (SLMR). The highest upstream values are related to the region similar to the Estuarine Turbidity Maximum (ETM) and the hydraulic barrier (HB). Statistical correlation showed that Al, Fe, Mn and MO oxyhydroxides were the main geochemical carriers. The Enrichment Factor (EF) estimated low anomalous levels for metals, indicating natural contributions to the environment. However, the Pb showed anomalous values and may be the result of the mineralogical composition of the local geology or anthropogenic contribution.

Keywords: Geochemistry, Macrotidal, Metals, Estuarine Turbidity Maximum, Hydraulic Bus.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

%: Porcentagem	CaO: Óxido de cálcio
°C: Graus Celsius	CE: Ceará
Al₂Si₄O₁₀ (OH)₂: Mineral de Moscovita	CEASJ: Complexo Estuarino Arraial/ São José
Al₂SiO₅: Mineral de Cianita	CESM: Complexo Estuarino de São Marcos
Al₂Si₄O₁₀(OH): Esmectita	CMMA: Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia
CaCO₃: Mineral de Calcita	CO₂: Dióxidos de carbono
CuFeS₂: Mineral de Calcopirita	Cr₂O₃: Óxido de cromo III
Mineral de Estaurolita	COD: Carbono Orgânico Dissolvido
FeCr₂O₄: Mineral Cromita	COP: Carbono Orgânico Particulado
Fe₃O₄: Mineral de Magnetita	COT: Carbono Orgânico Total
Fe₂O₃: Mineral de Hematita	Cr: Cromo
FeO (OH): Mineral de Goethita	CTD: Conductivity, Temperature, Depth
(Fe, Ni)₉S₈: Mineral de Pentlandita	Cu: Cobre
(Fe²⁺, Mg)₂Al₉(Si, Al)₄O₂₀(O, OH)₄:	DNA: Ácido desoxirribonucleico
Mineral de Estaurolita	et al.,: Entre outros
(K, H₃O) (Al, Mg, Fe)₂: Mineral de Illita	Fe₂S: Sulfeto de Ferro
MnCO₃: Mineral de Rodocrosita	Ferro (II): Férrico
(Na, Ca) (Fe²⁺, Fe³⁺, Mg, Al, Li)₃: Mineral de Turmalina	Ferro (III): Ferroso
PbS: Mineral de Galena	Fe: Ferro
ZnCO₃: Mineral de Esmitsonita	FE: Fator de enriquecimento
Zn₄Si₂O₇ (OH)₂ H₂O: Mineral de Hermimofita	g: Grama
ZrSiO₄: Mineral de Zircão	g Kg⁻¹: gramas por quilo
TiO₂: Mineral de Rutilo	GRA: Formação Grajaú
AAS: Absorção atômica em chama	HCl: Ácido Clorídrico
Al₂O₃: Óxido de Alumínio	Hg: Mercúrio
Al: Alumínio	HNO₃: Ácido Nítrico
ANA: Agência nacional de águas	IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
BA: Bahia	
BPN: Bacia sedimentar do Parnaíba	
BSL: Bacia sedimentar de São Luís	

INMET: Instituto Nacional de Meteorologia	O₂: Oxigênio
ITP: Formação Itapecuru	OD: Oxigênio dissolvido
Km: Quilômetros	P: Perfis
Km²: Quilômetros quadrado	PA: Pará
L: Litro	Pb: Chumbo
LBC: Laboratório de Biogeoquímica Costeira	pH: Pontencial Hidrogeniônico
LHiCEAI: Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores	PI: Piauí
m: Metros	RI: Bacia hidrográfica do rio Itapecuru
MA: Maranhão	RNA: Ácido ribonucleico
Ma: Milhões de anos	RM: Bacia hidrográfica do rio Munim
mA: Miliampère	RMGSL: Região Metropolitana da Grande São Luís
Mg: Magnésio	RP: Bacia hidrográfica do rio Paciência
mg L⁻¹: Miligrama por Litro	RT: Bacia hidrográfica do rio Tibiri
Millerita: NiS	S: Enxofre
mL: Mililitro	SEMA: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Naturais
mm: Milímetros	SO₄: Sulfato
Mn: Manganês	SP: São Paulo
MO: Matéria Orgânica	Sulfeto de Hidrogênio: H ₂ S
MnO: Óxido de manganês	µg g⁻¹: micrograma por grama
MPS: Material particulado em suspensão	µmol kg⁻¹: Micromol por Quilo
m³ s⁻¹: Metros cúbicos por segundo	UFC: Universidade Federal do Ceará
m s⁻¹: Metros por segundo	UFMA: Universidade Federal do Maranhão
N₂: Nitrogênio	W: Watt
Na: Sódio	ZC: Zona costeira
Ni: Níquel	ZCIT: Zona de Convergência Intertropical
NIST: National Institute of Standards & Technology	ZM: Zona de mistura
nm: Nanômetro	ZMT: Zona Máxima de Turbidez
NO⁻²: Nitrito	Zn: Zinco
NO⁻³: Nitrato	ZnS: Sulfeto de zinco
	ZR: zona de rio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do Complexo Estuarino Arraial/ São José e das bacias hidrográficas que deságuam no sistema estuarino.....	31
Figura 2. Precipitação histórica mensal entre os anos de 1970 a 2016 para o CEASJ e para o ano de 2017.....	32
Figura 3. Sequência estratigráfica presentes na bacia sedimentar do Parnaíba (BPN) no Estado do Maranhão.	33
Figura 4. Estratigrafia encontrada na bacia sedimentar da bacia sedimentar de São Luís.....	35
Figura 5. Vazão média histórica da bacia hidrográfica do Itapecuru de 1970 a 2016.	37
Figura 6. Vazão média histórica do rio Munim de 1970 a 2016.	38
Figura 7. Mapa de distribuição dos pontos amostrais ao longo do CEASJ.....	41
Figura 8. Equipamentos e métodos utilizados para a determinação da textura sedimentar. Fig. 8-a) <i>rot up</i> utilizado para análise de sedimento Fig. 8-b) Análises dos sedimentos finos.	45
Figura 9. Distribuição horizontal da temperatura durante a estação chuvosa e seca no CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.....	54
Figura 10. Distribuição horizontal da salinidade durante o período chuvoso e estiagem no CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.	55
Figura 11. Distribuição horizontal do pH ao longo do CEASJ durante a estação chuvosa e seca. A- Chuva; B- Estiagem.	57
Figura 12. Distribuição horizontal do OD no CEASJ durante o período chuvoso e estiagem. A- Chuva. B- Estiagem.	58
Figura 13. Distribuição dos MPS durante a estação chuvosa no CEASJ. A- Superfície; B- Fundo.....	60
Figura 14. Distribuição do MPS durante a estação seca do CEASJ. A- Superfície; B- Fundo.	61
Figura 15. Distribuição das frações granulométrica mais representativas em cada ponto para o CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.	64
Figura 16. Diagrama de classificação de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais do CEASJ. A) Chuvoso; B) Estiagem.	65
Figura 17. Teor de matéria orgânica ao longo do CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.....	67
Figura 18. Distribuição espacial do alumínio (%) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.....	71
Figura 19. Distribuição espacial do ferro (%) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	72

Figura 20. Distribuição horizontal do manganês ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	73
Figura 21. Distribuição horizontal do cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.....	75
Figura 22. Distribuição horizontal do zinco ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	76
Figura 23. Distribuição horizontal do cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	77
Figura 24. Distribuição horizontal do chumbo ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	79
Figura 25. Distribuição horizontal do níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.	80
Figura 26. Boxplot do FE para o sedimento do CEASJ para o período chuvoso (azul-claro) e estiagem (azul-escuro).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perfis amostrados e data das coletas hidroquímicas e sedimentológicas.....	42
Tabela 2. Valores de calibração de temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido.....	42
Tabela 3. A tabela abaixo exhibe a classificação do sedimento proposto por Wentworth (1922).	44
Tabela 4. Configuração utilizada para extrair os metais lábeis retidos no sedimento para o CEASJ.....	47
Tabela 5. Faixas das concentrações das curvas analíticas utilizadas para calibração da AAS.	48
Tabela 6. Configurações gerais recomendadas para a análise de metais na AAS.....	48
Tabela 7. Teores de metais no material certificado NIST- 1646a para o presente estudo. Al e Fe estão em %, enquanto os outros metais em mg kg ⁻¹	50
Tabela 8. Classificação da qualidade do sedimento utilizando o fator de enriquecimento.....	52
Tabela 9. Limite de detecção do equipamento para os metais analisados AAS em chama para metais analisados em mg L ⁻¹	68
Tabela 10. Valores certificados, referenciados, medidos e as recuperações da extração do material de referência de sedimento estuarino (NIST- 1646a). Para o Al e Fe, os valores estão em %, enquanto os outros elementos em mg Kg ⁻¹	68
Tabela 11. Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão com água régia 50%. Os resultados estão em µg g ⁻¹ , exceto para Al e Fe (%)......	69
Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson para os metais e propriedades do sedimento (MO e Fino) durante o período chuvoso no CEASJ (n=24). Os valores significativos de r estão em negrito.....	90
Tabela 13. Matriz de correlação de Pearson para os metais e propriedades do sedimento (MO e Fino) durante o período de estiagem para CEASJ (n=24). Os valores significativos de r estão em negrito.....	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Estuários.....	18
1.2 Sedimento estuarinos.....	19
1.3 Metais no sedimento.....	20
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
2.1 Alumínio.....	22
2.2 Ferro.....	22
2.3 Manganês.....	23
2.4 Cobre.....	24
2.5 Zinco.....	25
2.6 Cromo.....	26
2.7 Chumbo.....	27
2.8 Níquel.....	28
3. OBJETIVO GERAL.....	29
3.1 Objetivos específicos.....	29
4. ÁREA DE ESTUDO.....	30
4.1 Complexo Estuarino Arraial/ São José.....	30
4.1.1 Localização.....	30
4.1.2 Clima.....	31
4.1.3 Aspectos geomorfológicos e Solos.....	32
4.1.4 Características Geológicas.....	33
4.1.5 Importância sócio- econômica e atividades antrópicas.....	36
4.2 Bacia Hidrográfica do Itapecuru.....	36
4.3 Bacia Hidrográfica do Munim.....	38
4.4 Bacia Hidrográfica do Tibiri e Paciência.....	39
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
5.1 Aquisição de Dados.....	41
5.2 Amostragem Hidroquímica.....	42
5.2.1 Parâmetros físicos e químicos.....	42
5.3 Aquisição de dados sedimentares.....	43
5.3.1 Análises Granulométricas.....	44
5.4 Análises químicas do sedimento.....	46
5.4.1 Determinação da matéria orgânica no sedimento.....	46
5.4.2 Análise de Metais no Sedimento.....	47
5.5 Análise estatística.....	51
5.6 Fator de enriquecimento.....	51

6. RESULTADOS	53
6.1 Parâmetro físico-químicos	53
6.2 Caracterização do sedimento.....	62
6.2.1 Granulometria	62
6.2.2 Matéria Orgânica.....	66
6.3 Metais- Traço no sedimento.....	68
6.3.1 Fator de enriquecimento	81
7. DISCUSSÃO	82
7.1 Caracterização físico-química	82
7.2 Caracterização granulométrica.....	85
7.3 Análise Estatística.....	87
7.4 Matéria orgânica no sedimento	91
7.5 Teores de metais no sedimento do CEASJ	91
7.6 Fator de Enriquecimento.....	107
8. CONCLUSÃO.....	109
REFERÊNCIAS.....	111

1. INTRODUÇÃO

1.1 Estuários

O ambiente estuarino vem sendo o foco de estudos ao longo dos tempos, estando as pesquisas voltadas para a caracterização dos processos físicos, químicos, biológicos e geológicos. Devido aos muitos processos oceanográficos que ocorrem nestes ambientes, várias definições e divisões do sistema estuarino foram propostas, destacando os trabalhos clássicos de Prichard (1955), Cameron; Prichard (1963); Kjerfve (1987), Dalrymple; Zaitlin; Boyd (1992); Elliot; Mcluský (2002); Potter; Chuwen; Hoeksema; Elliot (2010).

Entre os trabalhos citados anteriormente, o mais utilizado para definir os estuários é o proposto por Cameron; Prichard (1963), utilizando a salinidade como elo principal de definição. Neste estudo, os autores definem que os estuários são ambientes costeiros, semifechados, que tem livre conexão com o oceano adjacente, sendo a água do mar mensuravelmente diluída pela água doce de origem continental.

Os estuários podem ser diferenciados e classificados levando em conta os aspectos físicos, químicos e geológicos. Geologicamente, quanto à gênese, os estuários podem ser do tipo de planície costeira, fiordes, construídos por barreiras sedimentares e tectônicas. Considerando a salinidade como divisor do estuário, Kjerfve (1987) dividiu os estuários em três zonas distintas: Zona de Rio (ZR), Zona de Mistura (ZM) e Zona Costeira (ZC). Outra maneira de classificar os sistemas estuarinos é em relação à sua estratificação pela densidade da coluna de água, podendo ser de cunha salina, fortemente estratificado, moderadamente estratificados e parcialmente estratificados (CAMERON; PRICHARD, 1963; KJERFVE, 1987; BIANCHI, 2007; VALLE- LEVINSON, 2010).

Os estuários são ambientes versáteis, onde os fluxos fluviais e marinhos (marés e ondas), ação dos ventos e as forças meteorológicas, tornam ambiente dinâmico. Isto reflete na modificação das características de suas águas de maneira diária, quinzenal e sazonal (NAYAK, 2015). Além disso, são ambientes de grande importância ambiental e ecológica, pois funcionam como abrigo para aves migratórias, servem de *habitat* para os organismos marinhos, auxiliam na regulação do clima e do fluxo de nutrientes e matéria orgânica para os oceanos, retêm poluentes e auxiliam na estabilização da linha de costa (MILLENIUM et al., 2005; NEWTON et al., 2014).

Apesar da importância ambiental, o aumento do contingente populacional nas regiões costeiras acarreta em pressões sobre os estuários. Estima-se que cerca de 60% da população mundial atualmente reside na zona costeira, podendo este aumento desencadear mudanças na

qualidades dos compartimentos biogeoquímicos (KATARŽYTĖ et al., 2018; VITOUSEK et al., 1997). A mudança da qualidade ambiental dos compartimentos estuarinos está relacionada ao aumento do uso e ocupação do solo das bacias de drenagem e dos estuários sem o devido controle. Segundo Hobb et al., (2000), os principais problemas gerados na resiliência dos estuários são: a expansão agropecuária, aumentando a carga de nutrientes, herbicidas e pesticidas, causando enriquecimento dos corpos de água; atividade portuária, pois têm a capacidade de modificar a dinâmica sedimentar estuarina, através das dragagens; represamento dos rios, que reduzem o fluxo de compostos orgânicos e inorgânicos para as regiões costeiras; e o crescimento industrial, sendo viés de entrada para os hidrocarbonetos e os compostos metálicos.

De acordo com De Souza et al., (2016), apesar de estarem presentes de maneira natural no ambiente estuarino, as concentrações de metais- traço vem crescendo gradativamente. Nos estuários, os metais podem ser encontrados nas formas dissolvida e particulada na água, enquanto no sedimento, associados a óxidos e hidróxidos (ferro, alumínio, manganês), ligados à matéria orgânica, carbonatos e sulfetos (BIANCHI, 2007; OLIVEIRA; MARINS, 2011).

1.2 Sedimento estuarinos

Os sedimentos estuarinos possuem fontes diversificadas, podendo ser de origem alóctone (transporte atmosférico, fluvial, da plataforma continental adjacente, manguezais) e autóctone (quimiogênese e biogênese) (ASP et al., 2016; BIANCHI, 2007). A determinação das litofácies e da textura sedimentar estuarina são fatores primordiais para caracterizar os processos biogeoquímicos e físicos que ocorrem nos estuários. Em geral, a compartimentação das litofácies ocorre da seguinte forma: à jusante, onde a influência marinha é marcante, a textura arenosa é predominante, apresentando grandes bancos arenosos com baixos valores de sedimentos finos. Todavia, as áreas deposicionais podem ser encontrado nas margens e à montante do estuário, onde há maior representatividade de sedimentos finos (silte e argila), devido as contribuições fluviais (DALRYMPLE; CHOI, 2007; DALRYMPLE; ZAITLIN; BOYD, 1992).

O sedimento estuarino tem sido amplamente utilizado como indicador ambiental de poluição, pois registram os processos naturais e antrópicos que ocorrem na bacia de drenagem. A utilização do compartimento sedimentar como indicador de qualidade ambiental está associada ao seu maior tempo de residência em comparação a água e o material em suspensão. (DE SOUZA et al., 2016). Entre as texturas granulométricas do sedimento (cascalho, areia e finos- silte e argila), as partículas finas são preferencialmente indicadas para avaliar a qualidade ambiental deste ambiente. A sua utilização consiste na maior capacidade em reter metais- traços

em comparação ao material arenoso, pois apresentam maior área específica, permitindo adsorção entre as partículas finas e os metais- traço, aumentando as concentrações dos mesmos neste compartimento (BIANCHI, 2007; OLIVEIRA; MARINS, 2011; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

1.3 Metais no sedimento

Os metais entram nos ambiente fluviais através do intemperismo das rochas, transporte atmosférico e fontes antropogênicas, sendo transportados nas formas dissolvida e particulada para os estuários (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007; BIANCHI, 2007; OLIVEIRA; MARINS, 2011). Uma vez no ambiente estuarino, os metais podem adsorver ao material em suspensão, associados aos oxi- hidróxidos de Ferro, Manganês e Alumínio; além disso, a presença de matéria orgânica (dissolvida ou particulada) possui papel importante na complexação dos metais (CHAKRABORTY et al., 2015; NILIN et al., 2013; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Quando inserido no ambiente estuarino, o material particulado em suspensão tem tendência a flocular, devido a mudanças na composição químicas da água. Conseqüentemente, os metais adsorvidos ao material em suspensão tendem a depositar com o aumento da salinidade, prevalecendo as forças de atração, sendo influenciado pela abundância de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^{+}). A predominância de cátions ocasiona a agregação das partículas e colóides, ocasionando floculação e sedimentação (BIANCHI, 2007; FAIRBROTHER et al., 2007; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Como mencionado anteriormente, os estuários apresentam grande variabilidade na composição físico-química da água. Dentro desse contexto, os metais presentes no compartimento sedimentar, podem adsorver/ dessorver de acordo com a variação da salinidade, pH e condições de oxido- redução. Portanto, o sedimento de fundo pode atuar como fonte e sumidouro de metais- traço para os estuários, dependendo dos processos biogeoquímicos e físicos atuantes (DE SOUZA et al., 2016).

Por exemplo, águas oceânicas possuem baixas concentrações de metais e altas concentrações salinas. Assim, a tendência ao longo de um gradiente salino em um estuário é apresentar redução das concentrações metais- traços no sedimento, devido a maior disponibilidade de íons livres dissolvidos (O, Ca, Cl, Mg, Na), que competem no processo de adsorção com os elementos- traços, podendo ocorrer a transferência do compartimento sedimentar para a coluna de água. Contudo, em alguns casos, este processo não ocorre, pois, outros fatores, como: a circulação estuarina, o aporte de águas subterrâneas e a intempéries das

rochas, interferem na ligação dos metais com o substrato sedimentar (BIANCHI, 2007; DE SOUZA et al., 2016).

No caso do potencial de óxido- redução, quando inseridos em condições oxidantes, os processos de adsorção e co- precipitação predominam, reduzindo a concentração de metais no meio aquoso e aumentando no sedimento, funcionando como sumidouro. Entretanto, o sedimento sob condições redutoras torna-se fonte, pois há redução na concentração oxihidróxidos de Al, Fe e Mn, propiciando a dessorção do compartimento sedimentar para o aquoso. Considerando o grande aporte de MO para o estuário e somado a ação bacteriana, ocasiona a sulfato- redução, com precipitação de sulfetos metálicos (BIANCHI, 2007; BOYLE et al., 1974; DE SOUZA et al., 2016)

Conforme mencionado anteriormente, os estuários são ambientes costeiros com extrema importância ecológica, onde os processos biogeoquímicos e a ciclagem de compostos são intensificados. Além disso, contribuem na exportação desses compostos para a plataforma continental adjacente. Contudo, devido ao aumento do uso e ocupação do solo nas bacias de drenagem e estuários, a qualidade do compartimento biogeoquímico sedimentar estuarino vem reduzindo. O sedimento estuarino é o principal receptor de metais oriundo das bacias de drenagem adjacentes, atuando, em geral, como retentor de materiais registrando os processos de uso e ocupação do solo das bacias hidrográficas. Todavia, o sedimento também pode atuar como fonte de metais, dependendo das características físico-químicas da coluna de água que alteram a composição dos sedimentos. Dentro desse contexto, encontra-se o Complexo Estuarino Arraial/ São José (CEASJ), estuário de macromaré localizado na interface Amazônia-Semiárido e principal receptor de quatro bacias de drenagem (Itapecuru, Munim, Tibiri e Paciência). Desta forma, a falta de planejamento adequado no uso dos sistemas hídricos presentes no Estado do Maranhão que deságuam no CEASJ, somado a variabilidade climática existente na região (chuva e seca) e a presença de um regime macromaré, pode vir a causar mudanças nas características físico-químicos da água e, conseqüentemente, resultar em mudanças no comportamento geoquímico dos metais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Alumínio

O alumínio (Al) é encontrado na crosta terrestre, com concentração média de 8,2% nos folhelhos sedimentares. Devido a sua baixa mobilidade e escassas fontes antrópicas, esse elemento é utilizado como indicador de condições geoquímicas de deposição sedimentar. As principais fontes naturais de Al para os ecossistemas aquáticos é através da erosão das rochas e dos solos, sendo principalmente encontrado na litosfera na forma de óxido de alumínio (Al_2O_3) (MENEZES; BERGER; MEHLIG, 2008; SANDLER, 2006; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; TAYLOR, 1964).

O alumínio nos sistemas fluviais é originado da desagregação das rochas através dos processos intempéricos, entrando nos sistemas aquáticos nas formas dissolvida e particulada, sendo transportado pelos rios e, posteriormente, para os estuários. Na fase particulada, o alumínio compõe parte do material em suspensão, estando associado aos minerais de silício (aluminossilicatos) ou a outros minerais transportados por lixiviação, como a biotita ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$) e a moscovita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (BROWN; BRULAND, 2009). O alumínio em sua forma dissolvida é influenciado pela dinâmica do material particulado em suspensão, através da associação ao silício presente neste compartimento (LI et al., 2013; WANG et al., 2015). O alumínio em sistemas estuarinos é caracterizado por apresentar maior estabilidade na fase sólida, com tendência a adsorver, flocular e depositar, suprimindo o compartimento sedimentar (LELEYTER et al., 2018). No sedimento, o Al pode estar presente como espécies solúveis, adsorvido aos argilominerais e a superfícies orgânicas, formando complexos orgânicos (PALLEIRO et al., 2017; SPOSITO, 2008).

2.2 Ferro

O Ferro (Fe) apresenta concentração média de 4,7 % nos folhelhos, sendo a sua principal fonte a erosão das matriz geológica e solo, principalmente dos minerais de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e goethita (FeO/OH) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; TAYLOR, 1964).

O ferro em sua forma dissolvida, é de extrema importância ecológica, pois em conjunto com os macronutrientes (nitrogênio e fósforo), são responsáveis pela produção da matéria orgânica autóctone nos ambientes marinhos (atividade fotossintética). O Fe é assimilado pelo fitoplâncton na forma de Fe^{3+} (férico) e é reduzido, resultando em Fe^{2+} (ferroso). É capaz de auxiliar na fixação do N_2 (nitrogênio), através da redução do nitrato (NO_3^-) em nitrito (NO_2^-) (GEIDER; ROCHE, 1994; KENDAL et al., 2012; MARTIN; FITZWATER, 1988).

O Fe dissolvido na coluna de água pode ser encontrado na forma de Fe^{2+} (menos estável) ou Fe^{3+} (estável), estando ambas associadas com as características de óxido- redução do ambiente. Caso o ambiente seja oxidante, o Fe^{3+} é predominante e possui maior capacidade de precipitar ligando-se ao oxigênio, formando o oxi-hidróxido de Fe (BIANCHI, 2007). A tendência do Fe, tanto na forma dissolvido como particulada, é diminuir em direção ao oceano, devido ao aumento gradual da salinidade, que propicia a floculação e precipitação. As maiores concentrações de Fe nos estuários encontram-se na zona máxima de turbidez (ZMT), região em que o material particulado em suspensão e alta turbidez, fornecem esse elemento para o compartimento sedimentar (LI et al., 2017; YAMAMOTO et al., 2016).

No sedimento, o Fe encontra-se principalmente na forma de oxi- hidróxido de Fe e possui função importante na adsorção/ dessorção, precipitação/ liberação da matéria orgânica e outros metais traço (RAMÍREZ- PÉREZ; DE BLAS, 2017). O Fe está principalmente associado aos sedimentos finos, siltes e argilas, devido a sua maior área de superfície específica e sua composição (aluminossilicatos). Além disso, altas concentrações de carbono orgânico total (COT) induzem a retenção do Fe no sedimento. Neste caso, o Fe é importante componente capaz reduzir a degradação do COT por atividade biológica, sendo um fator chave para no armazenamento do estoque de carbono (BIANCHI, 2007; LALONDE et al., 2012; LI et al., 2017). Outro importante elemento capaz de ligar-se aos oxi- hidróxidos de Fe, é o enxofre (S). Segundo Ramírez- Pérez et al., (2017), a ligação entre o Fe e S ocorre em condição anóxicas, resultando na formação de Sulfeto de ferro (FeS). Entretanto, a ação das marés são capazes de ressuspender o sedimento de fundo e modificar o estado redox da água (DE SOUZA et al., 2016; RAISWELL, 2011).

2.3 Manganês

O Manganês (Mn) apresenta concentração média de $850 \mu\text{g g}^{-1}$ nos folhelhos sedimentares. Portanto, a principal fonte de Mn para os ecossistemas aquáticos é oriunda do intemperismo das rochas e solos, mais especificamente dos minerais de pirolusita (MnO_2), psilomelano ($\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$) e rodocrosita (MnCO_3) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; TAYLOR, 1964).

O Mn é um micronutriente de grande importância, pois auxilia nas reações metabólicas celulares de plantas e animais, atua como cofator enzimático para a eliminação de espécies reativas de oxigênio e controla a produção primária em caso de deficiência do Fe (GERBER; LÉONARD; HANTSON, 2002; RAVEN, 1990; WANG et al., 2018). Contudo, este elemento é amplamente utilizado pelo homem para suprir suas necessidades, usufruindo do Mn para a

produção de pesticidas, suplementos para solos, em indústrias metalúrgicas, farmacêutica e curtume (GERBER; LÉONARD; HANTSON, 2002; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016).

Nos sistemas aquáticos, o Mn pode ser encontrado da seguintes formas: Mn^{2+} , Mn^{3+} ou Mn^{4+} , estando o seu comportamento influenciado pelas alterações das características físicas e químicas da água, condições de oxirredução do ambiente e capacidade de interação com as partículas em suspensão (CHESTER; JICKELLS, 2012; MADISON et al., 2013). O Mn^{2+} é forma predominante de manganês nos rios, no caso de elevadas concentrações de oxigênio dissolvido (OD), a forma oxidada é predominante, no caso, o Mn^{4+} . Esta forma tem maior capacidade de adsorver as partículas em suspensão e reagir com o oxigênio gerando os óxidos de Mn, reduzindo suas concentrações na coluna de água e enriquecendo o sedimento (HANSEL, 2017; WANG et al., 2012).

A dinâmica do Mn no sedimento está relacionada com as condições de oxido- redução, à atividade bacteriana e às mudanças do pH (AZIZ; SMITH, 1992; BIANCHI, 2007; HERMANS et al., 2019). O Mn no compartimento sedimentar encontra-se retido principalmente na forma de óxidos de manganês (MnO_2). Além disso, este metal é de extrema importância na adsorção e precipitação de metais- traço, podendo também ligar-se ao sulfeto de hidrogênio (H_2S), ao Fe e à matéria orgânica. (BARRIO-PARRA et al., 2018; MADISON et al., 2013).

2.4 Cobre

O cobre (Cu) é encontrado nos folhelhos sedimentares com concentração média de $45 \mu g g^{-1}$, associado aos minerais de calcopirita- $CuFeS_2$ (MU; PENG, 2019). O Cu originado de fontes naturais entra nos sistemas aquáticos através do transporte atmosférico e da lixiviação dos solos (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Além disso, é importante considerar contribuições antrópicas para os ambientes estuarinos. Este elemento é aplicado em atividades agrícolas (pesticidas, herbicidas e fertilizantes), industriais (produção de ligas metálicas), esgoto doméstico, industrial e resíduos de mineração (DORSEY; INGERMAN, 2004; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016). O Cu é importante no metabolismo dos organismos, agindo na produção de enzimas que combatem a exposição a superóxidos e auxilia no transporte de elétrons (DORSEY; INGERMAN, 2004; WONG et al., 2018).

O cobre é influenciado pelas características de oxirredução dos ambientes aquáticos, podendo ser encontrado na forma de Cu^+ ou Cu^{2+} (WHITBY; HOLLIBAUGH; VAN DEN BERG, 2017). O Cu dissolvido e particulado nos estuários podem adsorver aos minerais (argila, quartzo e carbonatos), óxidos de Fe e Mn e, principalmente, a compostos orgânicos (WAELES;

RISO; LE CORRE, 2005). Nos sistemas estuarinos, a dinâmica do Cu é muito diversificada, mas com notória relação com a matéria orgânica (BIANCHI, 2007). Podem associar-se ao carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP), propiciando o aumento da carga de partículas ricas em cobre para o sedimento. No compartimento aquoso, o Cu está sujeito a floculação e adsorção às partículas em suspensão em baixas salinidades ($< 5\text{g kg}^{-1}$), região semelhante à ZMT, havendo transferência para o compartimento sedimentar (MONBET, 2004; WAELES; RISO; LE CORRE, 2005; WONG et al., 2018).

O cobre no sedimento encontra-se associado à fração mineral ou complexos solúveis, estando sob influência de diversos fatores, como: textura sedimentar, concentração de matéria orgânica, presença de óxi- hidróxidos de Fe, Mn e Al, condições redox e pH. Caso haja correlação com os oxi- hidróxidos, o mesmo é oriundo de origem natural, não representando indícios de contaminação no ambiente. (BIANCHI, 2007; DELAUNE; WANG; JUGSUJINDA, 2009).

Todavia, o Cu ligado ao chumbo (Pb), zinco (Zn), cromo (Cr) e cobalto (Co) demonstram que o ambiente está sofrendo interferência antrópica. A mudança do estado de oxirredução também influencia na alteração dos cátions, como Fe e Al, propiciando a mudança da sua especiação (CHAKRABORTY et al., 2016; GOPAL et al., 2018; JAYACHANDRAN et al., 2018). A hidrodinâmica modifica no comportamento geoquímico do Cu nos estuários, ao qual a ressuspensão por ação das correntes das marés o disponibiliza para a coluna de água (DE SOUZA MACHADO et al., 2016; WAELES; RISO; LE CORRE, 2005).

2.5 Zinco

O zinco (Zn) é encontrado na natureza associado aos minerais de esmitsonita (ZnCO_3) e hermimofita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A concentração média deste elemento nos folhelhos sedimentares é de $95 \mu\text{g g}^{-1}$ (NAVIDI KASHANI; RASHCHI, 2008; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

O Zn é um micronutriente essencial para o desenvolvimento de organismos, sendo vital na síntese de proteínas, no metabolismo do nitrogênio e carboidrato, na transferência de energias célula e na manutenção da integridade das membranas celulares (HAFEEZ; KHANIF; SALEEM, 2013). Contudo, apesar de sua importância, o Zn também pode ser inserido nos ecossistemas aquáticos via ação antrópica, através dos sistemas agrícolas (pesticidas, herbicidas e fertilizantes), esgoto doméstico, indústrias metalúrgicas, tintas anti- incrustantes, baterias e ligas odontológicas (COSTA; CASARTELLI; WALLNER- KERSANACH, 2013; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016).

O zinco nos ambientes aquáticos, é encontrado principalmente na forma Zn^{2+} . Em água, o Zn dissolvido é influenciado pelo material em suspensão, pelo COD e COP, presença de oxihidróxidos de Fe e Mn, e pelo gradiente salino, este último, atua na transferência para o compartimento sedimentar (COSTA; CASARTELLI; WALLNER- KERSANACH, 2013; SHULKIN et al., 2018; SKRABAL; LIESEKE; KIEBER, 2006). É importante compreender as interações entre o Zn e outros metais no sedimento, pois carreadores geoquímicos controlam a sua distribuição, assim como as fontes naturais e antrópicas.

Em estudos realizados nos estuários dos rios Pearl (China) e Uppanar (Índia), as altas concentrações de zinco no sedimento estavam associadas com chumbo, cromo e níquel, indicando interferência antropogênica, mais especificamente, vinculadas às atividades agrícolas e industriais (galvanoplastia), esgoto doméstico e atividade portuária. Entretanto, o Zn também pode estar adsorvido aos oxihidróxidos de Fe e Mn e ao carbono orgânico, conforme observado no estuário do rio Thamirabarani (Índia), indicando contribuições naturais para o estuário (GOPAL et al., 2018; MAGESH; CHANDRASEKAR; VETHA ROY, 2011; SHULKIN et al., 2018; ZHAO et al., 2017).

2.6 Cromo

O cromo (Cr) é encontrado na matriz geológica, principalmente associado aos minerais de cromita- $FeCr_2O_4$, apresentando concentração de $90 \mu g g^{-1}$ nos folhelhos sedimentares (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Considerando este elemento como micronutrientes, o cromo é responsável pelo controle metabólico da glicose e dos lipídios em mamíferos (KOTASÂ; STASICKA, 2000). Todavia, quando em altas concentrações no ambiente pode ser tóxico para os organismos, causando efeitos deletérios nos organismos, como estresse oxidativo celular, que geram danos ao DNA e modificam a síntese proteica (JAISHANKAR et al., 2014).

O Cr é excessivamente utilizado pelo homem para suprir as mais diversas finalidades, como: atividades metalúrgicas (galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro- cromo), para produzir materiais resistentes à corrosão; compõe corantes e tintas; em indústrias químicas, funcionam como óxido catalisador na produção de papel e celulose; no curtume; e na agricultura, como resíduo de fertilizantes (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016; JAISHANKAR et al., 2014; RUPPENTHAL, 2013).

Nos ambientes aquáticos, o cromo dissolvido é encontrado nas formas de Cr^{3+} e Cr^{6+} , sendo a última altamente tóxica. A distribuição do cromo em água é influenciada pela concentração de ligantes orgânicos, pH e oxigênio dissolvido (SAPUTRO et al., 2014). Em estudo realizado no estuário do rio Can Giu (Vietnã), o Cr particulado diminuiu com o aumento da salinidade, entretanto há o aumento do Cr dissolvido, resultado da dessorção ao material em

suspensão e presença do COD, que atua como complexante deste elemento (THANH-NHO et al., 2018). O mesmo comportamento foi encontrado no estuário de Arousa (Espanha), no qual houve redução de sua concentração com o aumento da salinidade. Este comportamento também está associado aos altos valores de pH e ao estado oxidativo, que propicia a adsorção do Cr ao carbono orgânico e sua precipitação (PAZOS-CAPEÁNS et al., 2010). Considerando fontes antropogênicas deste elemento, as relações existentes entre chumbo e o cobre presentes no sedimento do estuário de Sheyang (China) indicam contribuições antropogênicas, mais especificamente, indústrias de eletrodeposição e curteme (ZHAO et al., 2018).

2.7 Chumbo

O chumbo (Pb) é encontrado naturalmente nos minerais de galena (PbS) e o seu teor médio nos folhelhos sedimentares é de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Apesar da baixa concentração natural em rochas, o Pb é muito utilizado pelo homem e este uso excessivo pode desencadear sérios problemas ambientais, visto que é um elemento tóxico sem função metabólica nos organismos. O chumbo antropogênico pode ser oriundo de dutos de canalização para distribuição de água, mineração, aditivo de combustível e lubrificantes, queima de combustíveis fósseis, resíduo de baterias, depósitos de lixo, tintas e atividade agrícola (defensivos agrícolas e fertilizantes). O chumbo é um elemento cancerígeno que pode desencadear causar problemas neurológicos, distúrbios hematológicos e renais, hipertensão arterial e problemas de fertilidade (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016; JAISHANKAR et al., 2014; RUPPENTHAL, 2013).

O chumbo nos ambientes aquáticos é encontrado na forma de Pb^{2+} , estando sua distribuição associada com as características físico-químicas da água e a capacidade de se associar aos compostos orgânicos e inorgânicos. Em estudo realizado no estuário do rio de Danshuei (Taiwan), o chumbo esteve adsorvido ao enxofre, devido à depleção do oxigênio na coluna de água, acarretando a formação de sulfeto. Posteriormente, próximo à foz estuarina, as altas concentrações de OD propiciaram a adsorção do Pb aos oxi- hidróxidos de Fe e Mn (JIANN; WEN, 2009). Além disso, o material em suspensão e o COP, são capazes de ligar-se ao Pb reduzindo suas concentrações na coluna de água, conforme observado no estuário do Can Giu (Vietnam) (THANH-NHO et al., 2018).

O Pb no sedimento pode ser adsorvido aos oxi- hidróxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e outros metais- traço, sendo influenciado pelos processos de intemperismo e contribuições antropogênicas. Em estudo realizado seis estuários nas Ilhas Maurício e estuário de Sheyang (China), onde há indústrias petroquímicas e metalúrgicas, se observou associação do chumbo com outros metais, como o zinco, cobre e cádmio, sugerindo fontes antropogênicas.

(RAMESSUR, 2004; ZHAO et al., 2018). Além disso, pode ser carreado pela matéria orgânica e óxidos- hidróxidos de Fe e Mn, conforme identificado em estudo realizado na costa da Indiana (CHAKRABORTY; BABU; SARMA, 2012).

2.8 Níquel

O Níquel (Ni) é encontrado na natureza associado aos minerais de millerita (NiS) e pentlandita (Fe, Ni)₉S₈, com concentração de 68 µg g⁻¹ nos folhelhos sedimentares (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). O Ni é necessário em pequenas concentrações em plantas e microorganismos, sendo fundamental na produção de enzimas que auxiliam na metabolização do ferro. Todavia, quando em altas concentrações pode ser prejudicial aos organismos, causando estresse oxidativo, alterações na regulação iônica celular (NAKAJIMA et al., 2017; SATHISH; TRIVEDI, 2016). Devido as suas propriedades físicas (resistência à corrosão, condutor de eletricidade, maleável e capacidade de produzir ligas metálicas), é muito utilizado pelo homem para diversas finalidades, como: fabricação de ligas metálicas, baterias, indústria de galvanoplastia e metalúrgica, indústrias de petroquímicas e fertilizantes agrícolas (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016).

Quando inseridos nos sistemas estuarinos, a distribuição do níquel dissolvido é influenciada pela dinâmica do carbono orgânico dissolvido, do material em suspensão, dos sulfetos e oxi- hidróxidos de Fe e Mn (CUSTER et al., 2016). Em estudo realizado nos estuários do rio Hoogle (Índia) e Danshui (Taiwan), observou-se que o Ni dissolvido apresentou comportamento não- conservativo, devido à adsorção ao material em suspensão e reduzindo a sua concentração com o aumento da salinidade (MITRA et al., 2018; THANH-NHO et al., 2018).

Outro fator que controla a dinâmica do níquel é a concentração do oxigênio dissolvido, conforme constatado nos estuários do rio Danshei (Taiwan) e Razdolnaya (Rússia). Os baixos valores de OD nos estuários, aumentou a concentração de sulfetos, propiciando a adsorção ao Ni e posterior deposição no sedimento estuarino (JIANN; WEN, 2009b; NAKAJIMA et al., 2017). Levando em consideração o sedimento como avaliador da qualidade ambiental dos sistemas estuarinos, as associações que o níquel realiza pode vir indicar as suas fontes. Em estudo realizado por Hortellani et al., (2008), para o estuário de São Vicente- Santos (Brasil), verificou-se que o níquel é originado tanto de fontes naturais como antrópicas, pois estavam associados aos oxi- hidróxidos de alumínio, sugerindo contribuições da matriz geológica da região, assim como indústrias petroquímicas, devido a associação do chumbo ao zinco.

3. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo determinar a distribuição geoquímica dos metais traço no sedimento em um estuário de macromaré, Complexo Estuarino Arraial/ São José, localizado na interface Amazônia- Semiárido, identificando as correlações geoquímicas destes metais com a matéria orgânica, a granulometria, entre os metais- traço e os elementos maiores, considerando a variabilidade climática característica da região (chuva e seca).

3.1 Objetivos específicos

- Determinar a variabilidade espaço- sazonal das concentrações dos metais: Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Chumbo (Pb) e Níquel (Ni) no sedimento superficial do Complexo Estuarino Arraial/ São José.
- Caracterizar os parâmetros físicos e químicos da água, como: temperatura (°C), salinidade (g kg^{-1}), pH, oxigênio dissolvido ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e material particulado em suspensão (mg L^{-1}), considerando a variabilidade sazonal da área.
- Determinar a distribuição da granulometria e o teor de matéria orgânica (MO).
- Identificar os principais carreadores geoquímicos dos metais.
- Classificar a qualidade do sedimento através do fator de enriquecimento.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1 Complexo Estuarino Arraial/ São José

4.1.1 Localização

O Golfão Maranhense está localizado no litoral do Estado do Maranhão, sendo formado pelo Complexo Estuarino de São de Marcos (CESM) e Complexo Estuarino Arraial/ São José (CEASJ), sendo o divisor geográfico principal a ilha do Maranhão, também denominado no presente estudo como Região Metropolitana da Grande São Luís (RMGSL). O CESM encontra-se a Oeste da RMGSL, comportando as bacias hidrográficas do Mearim, Pindaré e Grajaú. O CEASJ localiza-se a Leste da RMGSL e recebe aporte das bacias hidrográficas do Munim, Itapecuru, além de outras bacias de menor porte, como Tibiri e Paciência (EL- ROBRINI, 1992; SOUZA- FILHO, 2005; EL- ROBRINI; JÚNIOR MARQUES; SILVA; FEITOSA, 2006).

De acordo com Santos (2018b), o CEASJ possui aproximadamente 63 km de extensão e largura máxima de 15 km, reduzindo a sua largura estuário acima. Este ambiente possui área de 580 km², estando limitado a Norte/ Nordeste pelo município de Raposa- MA (onde encontra-se o rio Paciência), ao Sul/ Sudeste pelo Estreito dos Mosquitos (canal que faz ligação entre o CESM e CEASJ) e ao Sul/ Sudoeste pelos rios Itapecuru e Munim (Figura 1).

O CEASJ está inserido na Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia (CMMA), sendo sua hidrodinâmica influenciada por marés semidiurnas de até 7 m de altura, com média de 6,6 m e correntes que podem chegar a 2 m s⁻¹. Os manguezais são predominantes na área de estudo, e em conjunto com o CESM formam uma densa floresta de manguezais (1.622,91 km²), abrangendo espécies de *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans* e *Avicennia schaveriana* (PEREIRA; HARARI, 1995; GONZÁLEZ-GORBEÑA; 2015; SOUZA- FILHO, 2005; TEIXEIRA; SOUZA- FILHO, 2009).

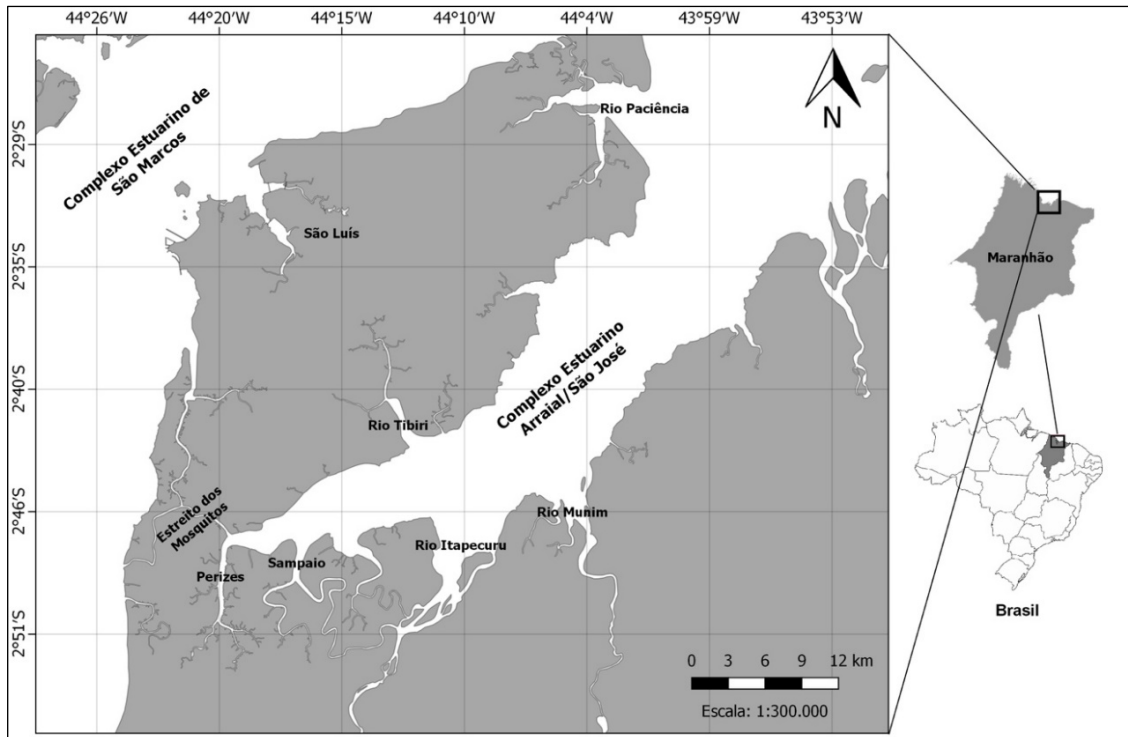


Figura 1. Localização do Complexo Estuarino Arraial/ São José e das bacias hidrográficas que deságuam no sistema estuarino.

4.1.2 Clima

O Estado do Maranhão está inserido em uma região de transição entre os climas amazônicos, semiárido nordestino e do planalto central. O clima da região é regido pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), apresentando dois períodos distintos: chuvoso e estiagem. O período chuvoso ocorre de janeiro a junho, com maiores precipitações entre março e maio, com média pluviométrica de 321 mm e temperatura média de 26,8°C. O período de estiagem ocorre no segundo semestre do ano, entre os meses de julho a dezembro, com média pluviométrica de 40 mm e temperatura média de 28°C (Figura 2). Vale ressaltar que durante a estação seca a ação dos ventos alísios é mais intensa, com média de 6 m s⁻¹ (EL- ROBRINI, 2006; MMA, 2006; NUGEO, 2016; PEREIRA; VILA- CONCEJO; SHORT, 2016).

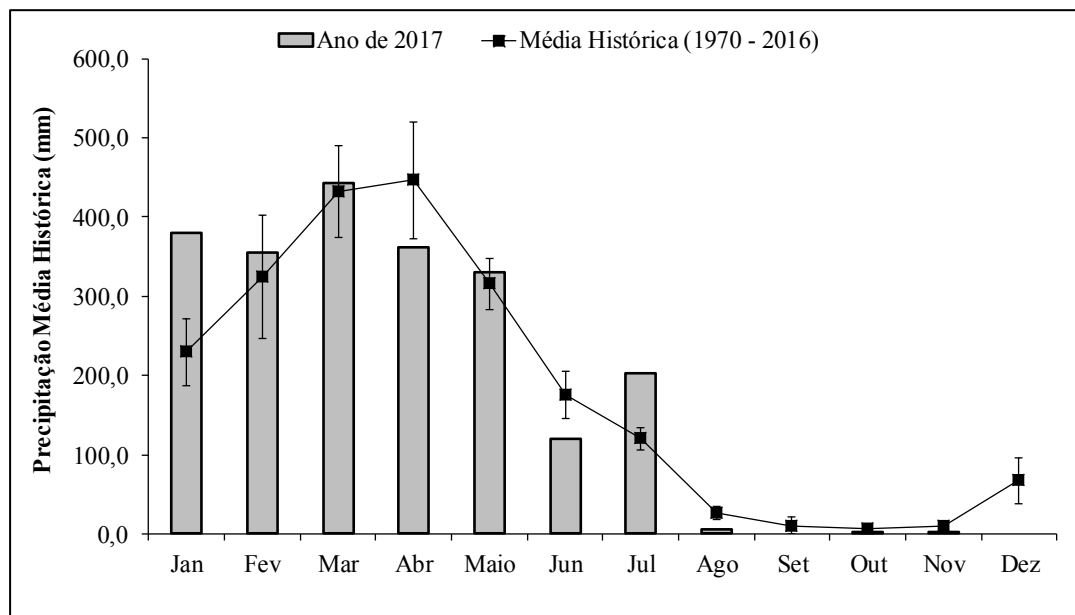


Figura 2. Precipitação histórica mensal entre os anos de 1970 a 2016 para o CEASJ e para o ano de 2017, ano das campanhas de amostragem. Fonte: INMET, 2018 (Estação 82280-São Luís).

4.1.3 Aspectos geomorfológicos e Solos

O CEASJ é caracterizado por apresentar diferentes feições geomorfológica ao longo do seu curso, contendo tabuleiros costeiros associados a sedimentos das formações Barreiras e Itapecuru. Além disso, há a presença de planícies de maré mista e lamosa com ocorrência de grandes bancos arenosos, expostos apenas durante as marés baixas. Os solos da RMGSL são constituídos por argilosos ou argiloarenoso inconsolidados, ricos em matéria orgânica com predominância de Gleissolos (Sálicos, Háplicos e Timórficos), Organossolos e Neossolos Quartzarênicos (BANDEIRA, 2013; EL-ROBRINI et al., 2006; TEIXEIRA; SOUZA-FILHO, 2009)

A heterogeneidade geomorfológica da CEASJ, reflete as diferentes texturas do sedimento presentes no CEASJ. Esta heterogeneidade é demonstrada por Coutinho et al., (1976), que determinou três ambientes distintos de deposição ao longo do sistema estuarino: fácies fluvial, fluvio-marinha e lamosa. A fácies fluvial ocorre na foz do rio Itapecuru, constituindo-se de sedimentos derivados do retrabalhamento da Formação Itapecuru e Barreiras, com granulação arenosa média a fina, composto por óxidos de ferro e poucos carbonatos. A fácies fluvio-marinha é a mais extensa do sistema estuarino, dispendo de sedimentos com textura fina a muito fina, com fragmentos de conchas e óxidos de ferro. É nesta litofácies que se encontra a zona máxima de turbidez (ZMT), formando depósitos de sedimentos finos e areno-siltosos. Na margem direita do CEASJ a fácies lamosa é predominante, podendo esse sedimento ser

disponibilizado para a coluna de água na estação seca, pela ação das marés, e redistribuídos ao longo do estuário (COUTINHO; MORAIS, 1976).

4.1.4 Características Geológicas

Considerando o aspecto geológico dos rios que drenam o Complexo Estuarino Arraial/São José, eles encontram-se inseridos na bacia sedimentar do Parnaíba (BPN) e São Luís (BSL), contendo afloramentos das formações Motuca, Grajaú, Codó, Itapecuru e Barreiras ao longo do seu curso (RODRIGUES, 1994; IBGE, 1997, 1998; VAZ et al., 2007). De acordo com Bandeira, (2013), as bacias hidrográficas do Itapecuru e Munim possuem afloramentos das formações Motuca (MTO), Grajaú (GRA), Codó e Itapecuru (ITP), contendo características mineralógicas e geoquímicas distintas. A Figura 3 abaixo demonstra as principais formações geológicas presentes na BPN.

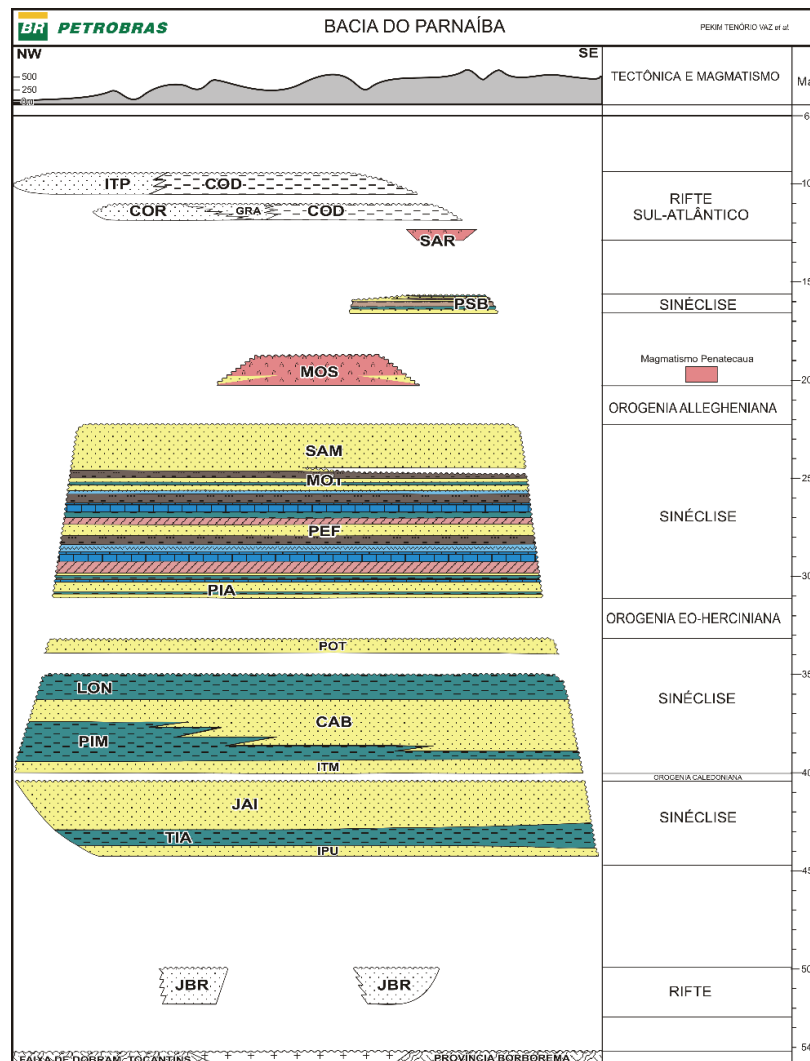


Figura 3. Sequência estratigráfica presentes na bacia sedimentar do Parnaíba (BPN) no Estado do Maranhão. É importante destacar as formações Motuca (MTO), Grajaú (GRA), Codó e Itapecuru (ITP) que estão presentes nos rios Itapecuru e Munim. Fonte: Vaz (2007).

De acordo com Vaz et al., (2007), a Formação Motuca possui idade variando de 253 a 251 milhões de anos (Ma), referentes ao final do Permiano. Os afloramentos desta formação geológica acontecem no alto curso do RI, estando sua estratigrafia dividida em três seções: Inferior, Intermediária e Superior. A seção inferior, é caracterizada pela presença de arenitos e siltitos, seguida pela ocorrência de folhelhos intercalados por calcário na seção intermediária. A sua porção superior possui arenitos avermelhados, permeados por folhelhos e com elevadas concentrações de manganês e chumbo. A mineralogia da Formação Motuca é diversificada, destacando-se a presença de quartzo, calcita (CaCO_3), K- feldspato ((K, Na, Ca) $(\text{Si, Al})_4 \text{O}_8$), esmectita e illita, onde os maiores valores são de SiO_2 (dióxido de silício), Al_2O_3 (óxido de alumínio), Fe_2O_3 (óxido de ferro) e menores de TiO_2 (dióxido de titânio) e MnO (óxido de manganês) (GÓES; FEIJÓ, 1994; JÚNIOR ABRANTES, 2013; JÚNIOR; NOGUEIRA, 2013; LIMA; LEITE, 1978).

A Formação Grajaú localiza-se entre o alto e médio curso da bacia hidrográfica do rio Itapecuru, datando de 130 a 112 Ma referente ao Período Cretáceo Inferior (BANDEIRA, 2013; MMA, 2006; VAZ et al., 2007). Segundo Caputo (1984), os arenitos representam a maior abundância litológica desta formação contendo segmentações de folhelhos. Em relação à sua mineralogia, é notável a heterogeneidade em sua composição, contemplando minerais de estauroлита, turmalina, zircão (ZrSiO_4), rutilo (TiO_2) e cianita (Al_2SiO_5).

Os afloramentos da Formação Codó ocorrem no médio curso do rio Itapecuru, com idade variando entre 125 a 99 Ma (Cretáceo Inferior). Esta formação geológica é caracterizada pela presença de três seções estratigráfica: Basal, Intermediária e Superior. A seção basal é constituída por conglomerados de folhelhos cinza, intercalado por material carbonático. Na porção média, há grandes quantidades de carbonato, como a gipsita e calcário. A seção superior é caracterizada pela presença de arenitos finos e siltitos, além da existência de calcários (LEITE; ABORRAGE; DAEMON, 1975; LIMA; LEITE, 1978; VAZ et al., 2007). A mineralogia da Formação Codó é constituída por esmectita, illita, caulinita, esfarelita (Sulfeto de zinco- ZnS) e galena (Sulfeto de chumbo- PbS), sendo esses minerais compostos quimicamente por altas concentrações SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO (óxido de cálcio) e baixas concentrações de TiO_2 e MnO (BANDEIRA, 2013; GONÇALVES; ROSSETTI; TRUCKENBRODT, 2006).

A formação Itapecuru, denominada também como grupo Itapecuru, encontra-se inserida entre o médio e baixo curso do rio Itapecuru (IBGE, 1998; MMA, 2006). Segundo Vaz et al., (2007), esta formação encontra-se na BPN e possui idade variando de 90 a 93 Ma, representando o Cretáceo Superior. Esta formação geológica é dividida em três camadas sedimentares que diferem entre si em relação às características granulométricas (basal,

intermediária e superior). A seção basal é constituída por arenitos permeados por siltitos; a intermediária é formada por arenitos, conglomerados e siltitos; e a seção superior, é predominantemente caracterizada pela ocorrência de arenitos, siltitos e camadas de carbonatos (ARANHA et al., 1990). Assim como sua estrutura estratigráfica, a mineralogia da formação Itapecuru também é bem diversificada. De acordo com Mendes et al., (2009), observou-se a variabilidade de minerais, com maiores concentrações de zircão, granada, turmalina, barita, rutilo e estauroлита, constituídos primordialmente por altos teores de SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , MnO , CaCO_3 e baixos de TiO_2 e Cr_2O_3 (óxido de cromo III). Além disso, há indícios da presença de reservas de bauxita metalúrgica e refratária ligadas diretamente ao intemperismo de lateritas (BANDEIRA, 2013).

As bacias hidrográficas dos rios Tibiri (RT) e Paciência (RP) estão depositadas na Bacia Sedimentar de São Luís, sobre as formações Barreiras e Itapecuru (BANDEIRA, 2013; PEREIRA; ZAINÉ, 2007). Segundo Oliveira et al., (2011), a formação Barreiras tem idade entre 23 e 11 Ma, referente ao Mioceno Inferior. Esta formação é caracterizada pela presença de três seções estratigráficas (basal, intermediária e superior). A litofácie basal possui a maior presença de conglomerados e arenitos médios de composição quartzosa, sendo permeados por óxido de ferro. Na seção intermediária há arenitos finos a médios de coloração amarelada, contendo concreção ferruginosa. A seção do superior é principalmente formada por siltitos e argilitos, com gradação a arenitos muito finos, estes possuem coloração avermelhado e amarelos. Levando em consideração o aspecto mineralógico da formação Barreira na região é predominantemente composta por caulinita, hematita, illita e illita- esmectita (RODRIGUES et al., 1994). A Figura 4 abaixo representa a sequência estratigráfica presente na Bacia sedimentar de São Luís.

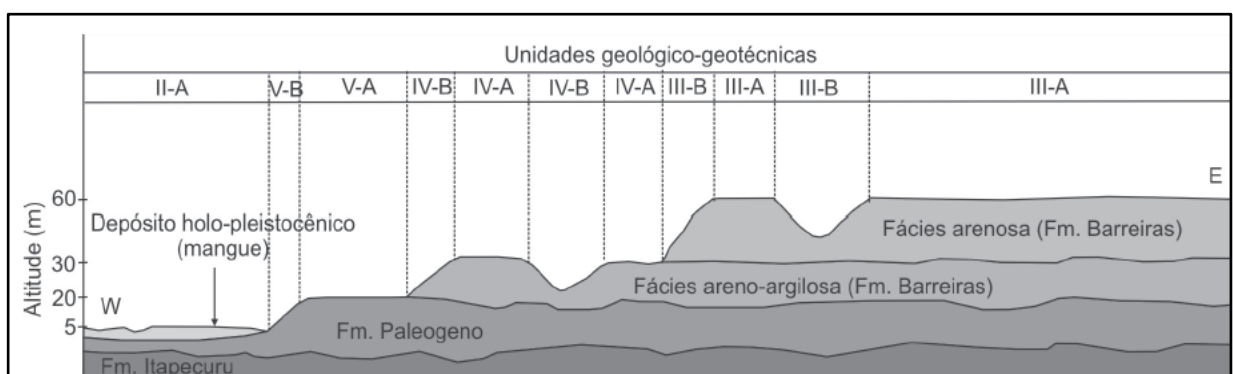


Figura 4. Estratigrafia encontrada na bacia sedimentar da bacia sedimentar de São Luís. Destacam-se duas formações geológicas principais encontradas no CEASJ: Formação Barreiras (Fm. Barreiras) e Formação Itapecuru (Fm. Itapecuru). Fonte: PEREIRA; ZAINÉ (2008).

4.1.5 Importância sócio- econômica e atividades antrópicas

Levando em conta a relevância sócioeconômica do ambiente, o CEASJ é de extrema importância sócioeconômica, pois diversas comunidades utilizam este ambiente como fonte de renda, através da pesca de peixes, moluscos e outros recursos naturais (PEREIRA; CASTRO; FERREIRA; 2017; TERCEIRO; JETHRO; SANTOS, 2013).

Apesar da notoriedade social e econômica, os manguezais e os rios que estão próximos a este sistema estuarino vêm sofrendo sérios problemas ambientais, sendo estes impactos mais evidentes a Oeste do CEASJ, onde encontra-se a Região Metropolitana da Grande São Luís. A RMGSL é composta pelas cidades de São Luís, São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa, totalizando mais de 1 milhão de habitantes. Devido ao acelerado crescimento e a falta de planejamento, impactos ambientais tem sido recorrentes para os sistemas aquáticos que cercam as adjacências da área de estudo, destacando-se a supressão das áreas de manguezais, com redução de até 40% município de São Luís- MA. Além disso, o despejo de esgoto doméstico e industrial, o descarte de resíduos sólidos sem o devido tratamento são outros fatores que contribuem para a deterioração dos sistemas hídricos que fazem parte do CEASJ (ARAÚJO; TELES; LAGO, 2009; RÊGO; SOARES-GOMES; DA SILVA, 2018; SILVA; SILVA; SANTOS, 2018).

De acordo com Anjos Neto (2006), a região do RMGSL possui grande deficiência em relação ao saneamento básico, em que, a ineficiência das políticas públicas voltadas para o tratamento de esgoto doméstico geram descarte de esgoto bruto diretamente nos sistemas fluviais, aumentando os níveis de contaminação. Segundo o autor, apenas 9,65% do esgoto bruto produzido no RMGSL é tratado, o restante (90,35%) acabam sendo despejados diretamente nos sistemas fluviais da região (rio Anil, Paciência e Tibiri).

4.2 Bacia Hidrográfica do Itapecuru

A bacia hidrográfica do Rio Itapecuru (RI) localiza-se no centro-leste do estado do Maranhão, abrangendo uma área de 53.216 km², correspondendo a 16% do território maranhense. Este sistema hídrico tem sua nascente localizada ao sul do estado, entre as serras do Itapecuru, Alpercatas e Croeira, estendendo-se por 1.050 km até desaguar no CEASJ, a sudoeste da RMGSL (IBGE, 1997a; MMA, 2006).

De acordo com a ANA (2018), a vazão média do RI durante o período chuvoso é de 355,5 m³s⁻¹, com máxima descarga fluvial no mês de abril, enquanto na estiagem, média de 54,5 m³s⁻¹, com mínima vazão em outubro. A figura 5 abaixo, representa as vazões históricas médias do RI para os anos entre 1970 a 2016 e as vazão para o ano de 2017. Pode-se observar que a vazão

máxima ocorre no mês de abril, com redução da descarga fluvial nos meses seguintes. A vazão do RI está relacionada com as precipitações que ocorrem no Estado do Maranhão, pois as maiores vazões coincidem com o período de maior pluviosidade e as menores nos meses de menor índice pluviométrico.

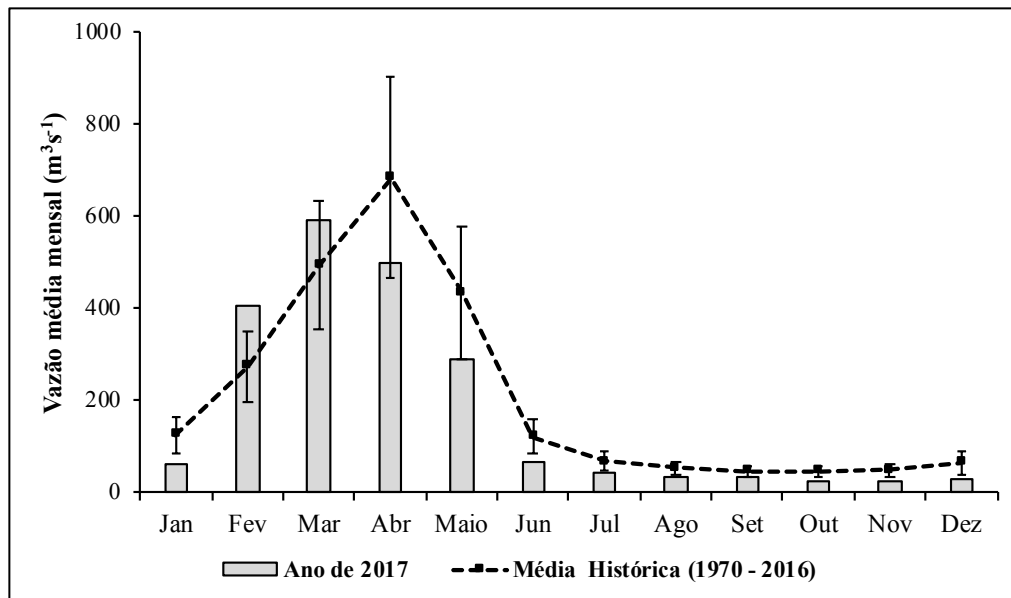


Figura 5. Vazão média histórica da bacia hidrográfica do Itapecuru de 1970 a 2016, no qual as maiores vazões ocorrem entre os meses de janeiro e junho, devido à maior precipitação durante este período. Posteriormente, há redução das vazões entre os meses de julho a dezembro, devido à redução pluviométrica. Fonte: ANA, 2018 (Estação 33680000- Cantanhede).

O RI tem grande importância econômica e social para o Estado do Maranhão, pois é imprescindível para o abastecimento de 52 municípios do Estado, beneficiando mais de 3 milhões de habitantes. Além do abastecimento, este recurso hídrico é importante para outros fins, como a irrigação, pecuária e, em menor escala, da atividade industrial (IBGE, 1998; MMA, 2006; NUGEO, 2016). Entretanto, os usos múltiplos das águas do rio Itapecuru vêm gerando poluição gradativa deste recurso hídrico, destacando-se o despejo de esgoto doméstico e industrial (indústrias de cimento, cerâmica e destilaria). Além disso, atualmente a expansão agrícola da soja no sul do Estado e o crescimento demográfico nas suas margens atualmente são outras formas de poluição, resultando na supressão da vegetação e na denudação do solo (ARAUJO; CASTRO; SOARES, 2017; IBGE, 1998; MMA, 2006; SANTOS; LEAL, 2013; SILVA; CONCEIÇÃO, 2011).

4.3 Bacia Hidrográfica do Munim

A bacia hidrográfica do rio Munim (RM) tem sua nascente localizada no extremo leste do Estado do Maranhão, a nordeste da cidade de Caxias- MA. A bacia hidrográfica do RM abrange área aproximada de 15.287 km² (4,7% do território maranhense). Este sistema hídrico estende-se por cerca de 320 km até desaguar no CEASJ, entre as cidades de Axixá e Icatu- MA (IBGE, 1997; MMA, 2006; NUGEO, 2016). Segundo Bandeira (2013), os solos presentes nas adjacências da bacia hidrográfica RM são profundos, bem drenados e de baixa fertilidade natural, em que, há predominância de Latossolos amarelo, Neossolos Quartzarênicos, Plintossolos, Argilossolos vermelho- amarelo (BANDEIRA, 2013).

De acordo com a ANA (2018), os dados da última estação fluviométrica da RM (Nina Rodrigues- MA) demonstraram que a vazão média deste sistema hídrico durante o período chuvoso é de 173 m³s⁻¹, com máximo no mês de abril e valores irrisórios para o período de estiagem, com média de 27,3 m³ s⁻¹, onde as vazões mínimas ocorrem no mês de novembro. A figura 6 abaixo, demonstra a vazão média histórica da Bacia Hidrográfica do rio Munim entre os anos de 1970 a 2016 e para o ano de 2017.

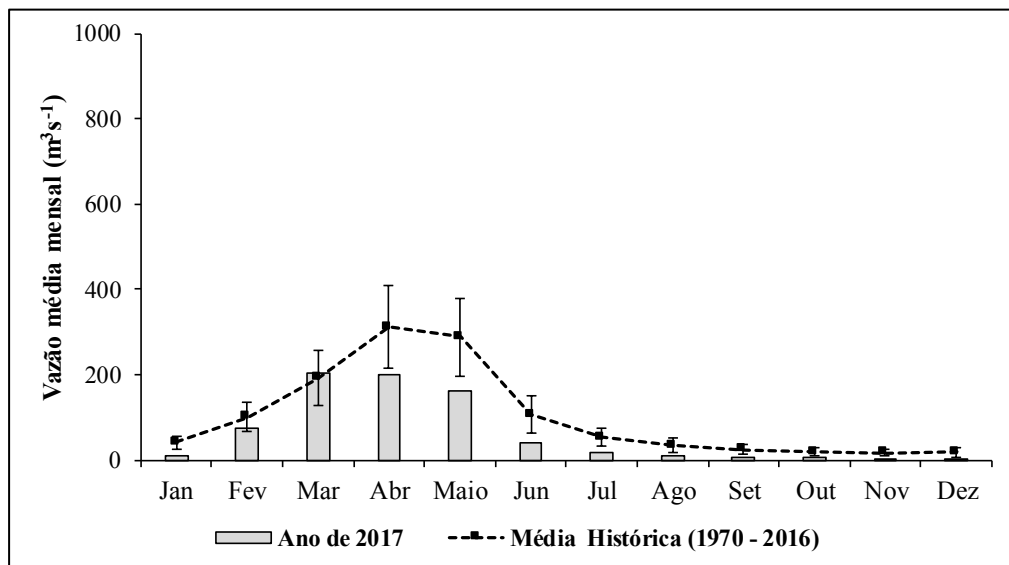


Figura 6. Vazão média histórica do rio Munim de 1970 a 2016. Observa-se os máximos de vazões do RM entre os meses de janeiro a junho, com máximo em abril. No segundo semestre há redução das precipitações e, consequentemente, do aporte hídrico. Fonte: ANA, 2018 (Estação 33780000- Nina Rodrigues).

A bacia hidrográfica do RM beneficia 27 municípios no Maranhão, auxiliando de forma direta e indireta mais de 300.000 habitantes, sendo suas águas utilizadas para abastecer o sistema agropecuário (cerca de 64%), abastecimento urbano e rural (30%) e industrial (6%). Entretanto, apesar da sua importância, as ações antrópicas próximas às suas margens vêm

produzindo alterações na qualidade deste ambiente, principalmente influenciado pelo agronegócio.

As potenciais fontes de metais- traço ao longo do RM são: descarte de esgoto doméstico sem tratamento, indústria alcooleira e desmatamento das suas margens, principalmente associado a expansão da soja. A monocultura da soja pode vir a ser um importante fator de poluição desta bacia de drenagem, visto que neste tipo de cultivo há o constante uso de agrotóxicos e fertilizantes, podendo desencadear desequilíbrio ecológico e elevar as concentrações de diversos compostos em seu sistema hídrico, entre eles os metais- traço, que podem ser transportados para o CEASJ (MMA, 2006; COSTA, ANDRADE, ARAUJO, 2011; SANTOS; LEAL, 2013; NUGEO, 2016; RIBEIRO; NUNES, 2017).

4.4 Bacia Hidrográfica do Tibiri e Paciência

A bacia hidrográfica do rio Tibiri localiza-se a sudeste do RGMSL, com uma área aproximada de 140 km². O RT, possui cerca de 13 km de extensão, onde sua nascente está localizada na Região Metropolitana da Grande São Luís, mais especificamente no Distrito Industrial, e sua foz situada no CEASJ (SILVA; ALMEIDA, 2002; CAMPOS, 2009; SILVA, 2014)

No contexto social, a bacia de drenagem do rio Tibiri é de grande importância para as comunidades ribeirinhas, pois fornece recursos de subsistências (peixes, ostras e crustáceos) para essas comunidades. Apesar da grande importância sócio- ambiental, este ambiente possui potenciais fontes antrópicas de metais- traço ao longo do seu curso, tais como: desmatamento das margens, esgotos brutos (doméstico e industrial) originado do Distrito Industrial de São Luís- MA e bairros nas adjacências da bacia de drenagem, atividades metalúrgicas de baixo e médio porte, aterro sanitário da Ribeira e a presença do aeroporto Internacional de São Luís (SILVA, 2014).

Segundo a Sectur (2014), estima-se que a cidade de São Luís produz aproximadamente 1.400 toneladas/ dia de resíduos sólidos, totalizando 36.400 toneladas mensais, onde o destino final é o aterro da Ribeira, localizado nas proximidades da bacia hidrográfica do RT. Dentro desse contexto, altos teores de metais- traço foram observados por Campos et al., (2009) na bacia hidrográfica do RT. Os autores indicaram haver elevadas concentrações de Zn, Pb e mercúrio (Hg) nos compartimentos estudados (água e MPS) durante o período chuvoso, ao qual podem vir a desencadear desequilíbrio ambiental, problemas de saúde para as populações ribeirinhas e o transporte desses metais da bacia hidrográfica do RT para o Complexo Estuarino Arraial/São José.

A bacia hidrográfica do rio Paciência (RP) localiza-se à nordeste da Região Metropolitana da Grande São Luís, apresentando uma área de 171,74 km², sendo limitado a oeste pela bacia hidrográfica do Anil e ao sul, pela bacia hidrográfica do Jeniparana. A nascente da bacia hidrográfica do RP encontra-se localizada na parte central da RMGSL, especificamente na chapada do Tirirical, estendendo-se por 32 km até desaguar no CEASJ, próximo à Baía de Curupu- MA.

Segundo Rangel et al., (2013) durante o período seco, o rio Paciência possui baixa vazão, estando limitado a contribuições de pequenas nascentes e esgotos domésticos. Em contrapartida, nos períodos de maior pluviosidade há um aumento das vazões médias, resultando na elevação do nível da água no canal principal. Estima-se que a vazão de esgoto bruto lançada de forma direta é cerca de 114,69 L s⁻¹ (SECTUR, 2014).

No aspecto social, a bacia de drenagem do RP contribui com águas subterrânea para poços artesianos, além de ser uma importante fonte das atividades de subsistência (pesca de peixes e mariscos, entre outros). Apesar da importância social, econômica e ambiental esse recurso hídrico vem sofrendo supressão de suas margens, por conta do processo de urbanização. As principais consequências da urbanização ao longo da bacia de drenagem do Paciência são: despejo de esgoto doméstico e industrial sem tratamento, desmatamento da mata ciliar, extração mineral (areia), atividades agrícolas e presença de lixão, sendo potenciais fontes de metais-traço para o CEASJ (OLIVEIRA, 2012; RANGEL, 2013; PINHEIRO; MOCHEL, 2018).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Aquisição de Dados

Para a realização do presente estudo, foram realizadas duas campanhas de amostragem em maré de sizígia, contemplando a sazonalidade característica da região (período chuvoso e estiagem). As campanhas de amostragem ocorreram em abril (chuva) e outubro de 2017 (estiagem), contendo cerca de 29 estações hidroquímicas e 24 estações onde coletou-se sedimento, sendo todos estes pontos distribuídos em 7 perfis transversais (Figura 5 e Tabela 1).

Devido à descarga de sistemas fluviais importantes (rios Tibiri, Munim e Itapecuru) no CEASJ, foram adicionados 3 pontos amostrais na foz geomorfológica desses rios, sendo essas estações denominados RT, RI e RM, respectivamente.

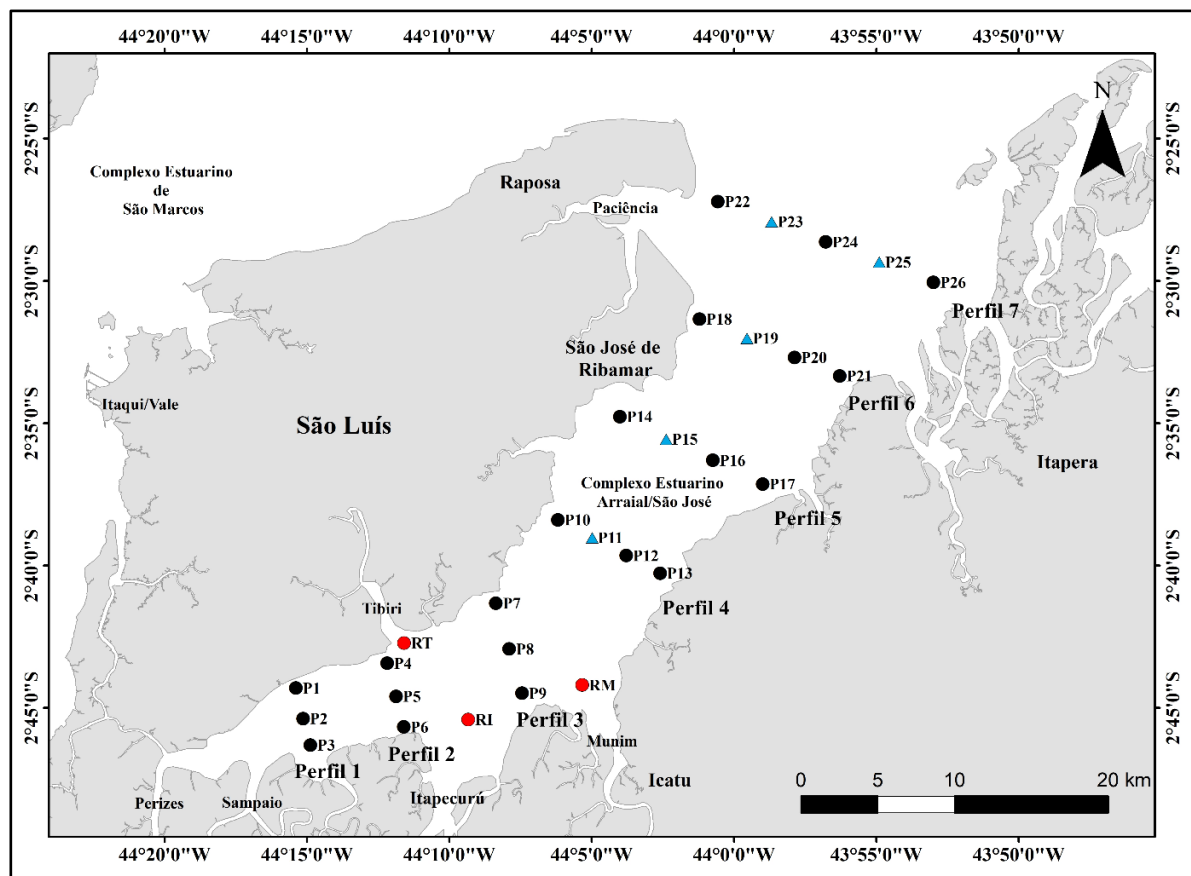


Figura 7. Mapa de distribuição dos pontos amostrais ao longo do CEASJ. **Pontos Pretos:** Amostras hidroquímicas e de sedimento; **Pontos Vermelhos:** estações adicionais na foz dos sistemas hídricos que deságuam no CEASJ, obtendo-se dados de água e sedimento; **Triângulo azul:** Apenas dados hidroquímicos.

A tabela 1, demonstra os pontos amostrados ao longo do CEASJ, os pontos amostrados correspondente a cada perfil e as datas de coleta.

Tabela 1. Perfis amostrados e data das coletas hidroquímicas e sedimentológicas.**5.2 Amostragem Hidroquímica**

Perfil	Chuva	Estiagem
Perfil 1 (P1, P2, P3)	12/04/2017	25/10/2017
Perfil 2 (P4, P5, P6)	12/04/2017	24/10/2017
Perfil 3 (P7, P8, P9)	14/04/2017	25/10/2017
Perfil 4 (P10, P11, P12, P13)	12/04/2017	24/10/2017
Perfil 5 (P14, P15, P16, P17)	13/04/2017	24/10/2017
Perfil 6 (P18, P19, P20, P21)	13/04/2017	23/10/2017
Perfil 7 (P22, P23, P24, P25, P26)	13/04/2017	23/10/2017
Adicionais (RT, RM, RI)	13/04/2017	23/10/2017

As amostragens da coluna de água foram realizadas com o uso da garrafa de *van Dorn* de 5 L coletadas em duplicata em frascos de polietileno de 500 mL para as profundidades em estudo (sub- superfície e fundo). Em seguida, as amostras foram refrigeradas em isopor com gelo e transportadas para o Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores (LHiCEAI/ Sedimentos) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) para análise do material particulado em suspensão.

5.2.1 Parâmetros físicos e químicos

A temperatura ($^{\circ}\text{C}$), condutividade (mS cm^{-1}) e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), foram mensurados *in situ* com auxílio do CTD EXO2[®] (*Conductivity- Temperature- Depth*). As medições em CTD foram a cada 0,5 m de profundidade para melhor qualidade dos dados. A tabela 2, demonstra os valores de calibração para os parâmetros determinados no presente estudo.

Tabela 2. Valores de calibração de temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido.

Parâmetro	Calibração
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-5°C a 40°C ($\pm 0,0001^{\circ}\text{C}$)
Condutividade (mS cm^{-1})	0 a 90 mS cm^{-1}
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	$\pm 0,10 \text{ mg L}^{-1}$

Posteriormente, os parâmetros obtidos em campo foram calculados com base nas recomendações propostas pela convenção da *International Thermodynamic Equation of SeaWater2010-TEOS 10* (<http://www.teos-10.org/>) para melhor representatividade das características do ambiente em estudo. Os dados convertidos forneceram as concentrações de sais dissolvidos (g kg^{-1}) e o de OD (mg L^{-1}), este último, transformado para $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

5.2.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH da água foi determinado em laboratório com o auxílio do pHmetro KASVI com precisão de $\pm 0,01$, calibrado as soluções de ácidas (4,00), neutras (7,00) e básicas (10,00).

5.2.1.2 Material Particulado em Suspensão

O material particulado em suspensão (MPS) foi determinado por medida gravimétrica, segundo a metodologia descrita por Strickland & Parsons (1972). Os filtros utilizados no presente estudo são da marca Merck Millipore[®], com diâmetro de 47 mm e porosidade nominal de 2,0 μm (ou menor), compostos por fibra de vidro. A preparação dos filtros consiste na sua lavagem utilizando-se 60 mL de água destilada; secagem em estufa, 100°C por 1 hora; e queima em forno de Lavosier a 450°C por 15 minutos, para a retirada de qualquer tipo de impureza que interfira nas análises. Posteriormente, os filtros foram esfriados em dessecador e pesados em balança analítica da marca Bel Engineering[®] (precisão de $\pm 0,0001$ g), repetindo-se o procedimento até peso constante. A diferença entre o peso final (B) e inicial (A) fornecerá o peso, em mg L^{-1} , dos sólidos totais em suspensão. A seguinte fórmula representa o cálculo do material particulado em suspensão:

Equação 1

$$MPS (\text{mg L}^{-1}) = \frac{(B - A) \times 1.000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde,

- A: Peso do filtro sem amostra (mg)
- B: Peso do filtro + amostra (mg)

5.3 Aquisição de dados sedimentares

A coleta do sedimento de fundo foi obtida com auxílio da draga de *Gibbs*, totalizando cerca de 45 amostras. Posteriormente, as amostras foram estocadas em sacos de polietileno com capacidade de 3 Kg, os quais foram imediatamente armazenados à 4°C e transportados ao LHiCEAI- Sedimentos, onde foram realizadas as análises de granulometria.

As análises de metais e matéria orgânica foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

5.3.1 Análises Granulométricas

A granulometria foi determinada seguindo as recomendações de Suguio (1973), utilizando-se a escala granulométrica proposta por Wentworth (1922), conforme detalhado na tabela 3. No total, utilizou-se cerca de 11 peneiras com malhas decrescentes entre cascalho (4 mm) e areia muito fina (0,062 mm).

O método proposto consiste inicialmente na retirada dos sais inorgânicos do sedimento com água destilada. Após a retirada do excesso de sais, o sedimento foi seco à 60°C em estufa. Posteriormente, pesou-se 50 gramas da amostra de sedimento com o auxílio da balança analítica (SHIMADZU, modelo AY220, Tóquio, Japão) e a amostra submetida à agitação mecânica (*rot up*) por 15 minutos (Figura 8- A). Todas as análises granulométricas foram realizadas em duplicata.

Tabela 3. A tabela abaixo exhibe a classificação do sedimento proposto por Wentwhorth (1922).

<i>phi</i> (Φ)	Textura	Malhas (mm)
-2	Cascalho (CSC)	4
-1		2
0	Areia Muito Grossa (AMG)	1
1	Areia Grossa (AG)	0,5
2	Areia Média (AM)	0,25
3	Areia Fina (AF)	0,125
4	Areia Muito Fina (AMF)	0,0625
5	Silte Grosso (SG)	0,031
6	Silte Médio (SM)	0,0156
7	Silte Fino (SF)	0,0078
8	Silte Muito Fino (SMF)	0,0039
9	Argila Grossa (AG)	0,0020
10	Argila Média (AM)	0,00098
11	Argila Fina (AF)	0,00024
12	Argila Muito Fina (AMF)	0,00012

Para as amostras de sedimento que apresentaram 5% de sedimentos finos em sua composição, foi realizado o peneiramento úmido. O sedimento não retido na peneira de < 0,062

mm corresponde as frações silte e argila, onde foi transferido para proveta de 1.000 mL e adicionados 0,70 g de defloculante (hexametáfosfato de sódio) para evitar ligações eletrostáticas, gerando erros analíticos (Figura 8- B).



Fig. 8-a

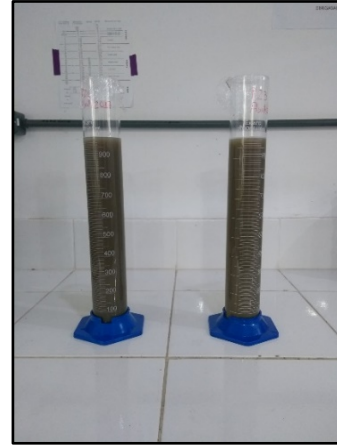


Fig. 8-b

Figura 8. Equipamentos e métodos utilizados para a determinação da textura sedimentar. Fig. 8-a) *rotap* utilizado para análise de sedimentos grossos. Fig. 8-b) Análises dos sedimentos finos.

A obtenção das diferentes frações de partículas finas ocorreu em tempos pré-determinados, de acordo com a lei de Stokes para partículas sedimentares. O sedimento da proveta foi submetido à agitação vertical por 1 minuto e com auxílio de uma pipeta de 20 mL coletado o sedimento de acordo com o tempo de decantação para cada textura sedimentar (SG, SM, SF, SMF, AG e AM). O material pipetado foi transferido para frascos de vidro previamente pesado e levado à estufa a temperatura de 60°C. Após a secagem o frasco foi novamente pesado até peso constante, com o intuito de obter a diferença entre o peso inicial (frasco sem amostra) e peso final (frasco com amostra). Ao final utilizou-se a equação 2 abaixo para a determinação de classe granulométrica analisada:

Equação 2

$$x = \frac{PxV2 \Sigma p}{V1P1}$$

Onde,

- **Px:** Peso do sedimento pipetado após secagem (g);
- **P1:** Peso da amostra (g);
- **Σp:** % da fração acima de 0,062 mm;

- V_1 : volume da pipeta (20 mL);
- V_2 : Volume da proveta (1.000 mL).

Os dados obtidos foram convertidos em unidades *phi* de acordo com Folk & Ward (1957) no *software* R para a obtenção do diagrama de Pejrup (1988). O diagrama foi realizado com o auxílio do pacote *Rysgran* (GILBERT; DE CAMARGO; SANDRINI- NETO, 2012), utilizando o *software* livre R. Através do diagrama de Pejrup (1988) é possível avaliar as condições hidrodinâmicas atuantes durante o processo de deposição dos sedimentos, com base no teor de argila, silte e areia.

O diagrama de Pejrup (1988), consiste em um diagrama dividido em 16 grupos, nomeados por letras (A, B, C e D) e números (I, II, III e IV) que indicam as condições de deposição estuarina. A seção das letras, utiliza a quantidade de areia presente no sedimento, sendo representado em porcentagem e variam de acordo com a seguinte sequência: A (90- 100%), B (50- 90%), C (10- 50%) e D (0- .10%). Diferindo da seção das letras, a seção dos números utiliza a porcentagem de argila e silte para determinar as condições hidrodinâmicas da região, sendo ramificado desta forma: I (baixa), II (moderada), III (alta) e IV (muito alta).

5.4 Análises químicas do sedimento

As amostras de sedimento foram secas em estufa à 60 °C. Posteriormente, os sedimentos secos foram peneirados com auxílio de *rot up*, utilizando- se a fração de sedimentos de <0,062 mm para a determinação dos metais. Após esse procedimento, as amostras foram preservadas em frascos plásticos de polietileno devidamente esterilizados e identificados.

5.4.1 Determinação da matéria orgânica no sedimento

A análise do teor de matéria orgânica foi realizada seguindo as recomendações de Jefery et al., (1992). Este método consiste na queima da matéria orgânica por calcinação. Primeiramente, os cadinhos de porcelana utilizados foram secos em forno mufla (modelo 3P- 3 7000, EDG, São Carlos, Brasil) a temperatura de 450° C por 4 h para a eliminação de contaminantes. Após a redução da temperatura dos cadinhos, os mesmos foram pesados em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g (modelo *AY220*, *SHIMADZU*, Tóquio, Japão).

Para a determinação da matéria orgânica pesou-se 2 gramas de sedimento nos cadinhos anteriormente esterilizados, sendo as análises feitas em duplicata. Os cadinhos foram calcinados em forno mufla à 450°C por 16 horas, para a queima total da matéria orgânica. A

diferença do peso antes da queima (P_1) e o resíduo da combustão (P_2) representa a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, sendo representada pela equação abaixo:

Equação 3

$$MO (\%) = \frac{(P_1 - P_2) \times 100}{P_1}$$

- P_1 : Peso do cadinho com sedimento seco (g);
- P_2 : Peso do cadinho após a calcinação do sedimento (g).

5.4.2 Análise de Metais no Sedimento

5.4.2.1 Procedimento Analítico

A análise dos metais no sedimento foi realizada de acordo com o método descrito por Aguiar et al., (2007). Este método consiste na extração dos metais lábeis presentes no sedimento, extraíndo os metais em suas formas solúvel/ trocável, ligados à matéria orgânica, carbonáticos, aos óxidos de ferro, manganês e alumínio, restando apenas os metais associados à estrutura mineralógica (litológica). Para realização das análises utilizou-se tubos digestores de teflon, pesando-se 0,5 grama de sedimento da fração $< 0,062$ mm em balança analítica (modelo *AY220*, *SHIMADZU*, Tóquio, Japão), sendo todas as análises realizadas em duplicata.

A extração dos metais traço foi realizada com solução de água régia 50% (3 HCl: 1 HNO₃), sendo depois levados ao micro-ondas (modelo *Mars Xpress Technology inside*, CEM Corporation, Matthews, Estados Unidos), conforme as especificações descritas na tabela 4.

Tabela 4. Configuração utilizada para extrair os metais lábeis retidos no sedimento para o CEASJ.

Etapas	Processo	Tempo (min.)	Pot. Inicial (W)	Pot. Final (W)
1	Pré-Aquecimento	10	1.600	1.600
2	Aquecimento	20	1.600	1.600
3	Resfriamento	5	0	0

Posteriormente, o material extraído foi transferido para tubos falcon devidamente esterilizados e identificados. Para minimizar os erros analíticos, realizou-se a transferência total do extrato contido nos tubos digestores utilizando-se a solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,2% e aferidos até o volume exato de 25 mL.

A concentração dos analitos fora mensurada através da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS- modelo *AA 6200*, *SHIMADZU*, Tóquio, Japão). A calibração da

AAS foi realizada através das soluções padrões para metais a partir da solução de 1.000 ppm (MERCK KGaA, Darmstadt, Alemanha), com a utilização da solução de HNO₃ a 0,2% nas curvas. A tabela 5 abaixo, demonstra as faixas de concentrações utilizadas para nas curvas analíticas.

Tabela 5. Faixas das concentrações das curvas analíticas utilizadas para calibração da AAS.

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

O manuseio da AAS de chama foi realizado conforme as recomendações dos fabricantes, sendo utilizado a mistura de gases de acordo com o metal analisado. Para os metais Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Ni e Pb os gases utilizados consistiram na mistura de gás acetileno (combustível) e ar (oxidante), com temperatura de 2.250°C. Entretanto para o Al, utilizou-se a mistura de gás acetileno (combustível) e óxido nitroso (oxidante), com temperaturas que podem chegar à 2.850°C, visto que a combinação destes gases produz um ambiente redutor, limitando a formação dos óxidos do metal. As configurações utilizadas na AAS para análise dos metais estão descritas na tabela 6.

Tabela 6. Configurações gerais recomendadas para a análise de metais na AAS.

Metal	Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Fenda de entrada	Composição da chama
Al	10	309,11	0,7	N ₂ O- Acetileno
Fe	12	248,3	0,2	Ar - Acetileno
Mn	8	279,31	0,2	Ar - Acetileno
Cu	8	324,8	0,7	Ar - Acetileno
Cr	6	357,6	0,7	Ar - Acetileno
Zn	8	213,9	0,7	Ar - Acetileno
Ni	12	232	0,2	Ar - Acetileno
Pb	10	217	0,7	Ar - Acetileno

5.4.2.2 Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) do equipamento é definido como menor concentração de analito que pode ser detectado pelo aparelho. Para determiná-lo é necessário considerar o erro padrão estimado entre os eixos (x, y) da curva de calibração, multiplicado pelo fator 3 e dividido pela sensibilidade da reta de regressão obtida da curva de calibração (MILLER; MILLER, 2010). A equação abaixo demonstra o cálculo utilizado para determinar o LD:

Equação 5

$$LD_{equip.} = \frac{(s * 3)}{S}$$

Onde,

s= Desvio padrão estimado dos brancos (EPADYX);

3= Valor tabelado de Student, considerando o nível de 98% de confiança;

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

5.4.2.3 Limite de Detecção do Método

O limite de detecção do método para os metais analisados, foi mensurado a partir da determinação do desvio- padrão de sete brancos da análise (s), multiplicado por 3,14 (fator de distribuição de *Student*), conforme a equação 6 abaixo:

Equação 6

$$LD = 3,14 * s$$

Onde,

3,14= Corresponde ao valor de t da tabela de distribuição de *Student*, para grau de liberdade 6 e nível de confiança de 99%;

s= Desvio- padrão dos sete brancos.

5.4.2.4 Exatidão do método

A exatidão da metodologia aplicada no presente estudo foi testada utilizando o material de referência para sedimento estuarino NIST- 1646a (*National Institute of Standards & Technology*). O material de referência utilizado possui valores certificados para Al, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cr e referenciado para o Ni. O material de referência é importante, pois garante que o método aplicado é confiável, garantindo a calibração do equipamento considerando que as matrizes são semelhantes.

Os valores de recuperação do material de referência foram calculados conforme a equação 7 abaixo:

Equação 7

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{c}{x - \sigma}$$

Onde,

c= Concentração de metal- traço no material de referência lido na AAS;

x= Valor certificado ou referenciado NIST- 1646a;

σ = Desvio Padrão do padrão referenciado ou certificado.

Os valores das concentrações do material de referência estão demonstrados na tabela 7, abaixo:

Tabela 7. Teores de metais no material certificado NIST- 1646a para o presente estudo. Al e Fe estão em %, enquanto os outros metais em mg kg⁻¹.

Metal	Valor	Concentração certificada
Al	Certificado	2,297 ± 0,018 %
Fe	Certificado	2,008 ± 0,039 %
Mn	Certificado	234,5 ± 2,8 mg kg ⁻¹
Cu	Certificado	10,01 ± 0,34 mg kg ⁻¹
Cr	Certificado	40,9 ± 1,9 mg kg ⁻¹
Zn	Certificado	48,9 ± 1,6 mg kg ⁻¹
Pb	Certificado	11,7 ± 1,2 mg kg ⁻¹
Ni	Referenciado	23 mg kg ⁻¹

5.4.2.4 Concentração dos metais

O cálculo da concentração dos metais foi realizado conforme descrito na equação 8. Os valores de metais que ultrapassaram o limite de extrapolação da curva, foram corrigidos e seus extratos diluídos de acordo com o seu valor bruto. Além disso, somente foi considerado valores que tiveram o seu coeficiente de variação menor que 15%. Caso tenha sido maior do que esse valor, as amostras foram analisadas novamente.

Equação 8

$$\text{Conc. (\mu g g}^{-1}\text{)} = \frac{v * c * f}{m}$$

Onde,

v= Volume do extrato (mL);

c= Concentração da curva de calibração.

f= Fator de diluição;

m= massa do sedimento (0,5 g).

5.5 Análise estatística

As análises estatísticas do presente estudo foram realizadas no *software* SPSS. Com o intuito de avaliar as diferenças significativas das variáveis ambientais entre os períodos sazonais e as regiões à montante e jusante do CEASJ foi aplicado a análise de variância (ANOVA One- Way) e seu respectivo teste não- paramétrico (Kruskal- Wallis). Anteriormente a aplicação do teste, avaliou-se a normalidade (teste de Shapiro- Wilk) e a homogeneidade (Teste de Levene). O intervalo de confiança aplicado no presente estudo foi de 95% ($p < 0,05$).

Para verificar os principais carreadores geoquímicos e as suas relações com os parâmetros hidroquímicos mensurados no presente estudo, utilizou-se a correlação de Pearson. A correlação de Pearson é um método geoestatístico com o intuito de avaliar as relações existentes entre duas variáveis. Os dados fornecidos são denominados Índice de Correlação (IC), que variam de -1 a 1. Dependendo do valor obtido, é possível avaliar se há relação de dependência ou independência entre os parâmetros avaliados (MILLER; MILLER, 2010).

5.6 Fator de enriquecimento

A fim de detectar os níveis anômalos dos metais- traço em sedimento vários autores propuseram um mecanismo de qualificação dos sedimento, denominado Fator de Enriquecimento (FE) (YUAN- HUI, 1981; ZOLLER; GLADNEY; DUCE, 1974; FÖRSTER; WITMANN, 1981). O FE classifica os níveis anômalos de metais no compartimento sedimentar (BARBIERI, 2016). Para a determinação do FE é necessário haver valores de base (*background* geoquímico) de metais para a região em estudo. Todavia, o *background* geoquímico no estado do Maranhão ainda é desconhecido. Para suprir este hiato científico, utilizou-se os teores médios encontrado no folhelhos sedimentar proposto por Salomons; Förstner, (1984).

A determinação do FE é obtida utilizando um metal como normalizador para avaliar a qualidade do sedimento. O presente estudo utilizou o alumínio como elemento normalizador, pois é um elemento estável no sedimento, caracterizado por baixa mobilidade, raramente haver insumos antrópicos e ser o principal constituinte encontrado nas frações finas (BARBIERI, 2016; HERUT; SANDLER, 2006). O FE foi obtido através da equação 9:

Equação 9

$$FE = \frac{\left(\frac{Mx}{Alx}\right) Amostra}{\left(\frac{My}{Aly}\right) Background}$$

Em que,

- Mx: Concentração do metal no sedimento da área de estudo;
- Alx: Concentração do Alumínio no sedimento para a área de estudo;
- My: Concentração média do metal na crosta terrestre;
- Aly: Concentração média do normalizador na crosta terrestre.

A partir dos valores do fator de enriquecimento, a qualidade do sedimento foi classificada de acordo com a tabela 8 (APRILE; BOUVY, 2008; DUNG et al., 2013).

Tabela 8. Classificação da qualidade do sedimento utilizando o fator de enriquecimento.

Valores	Qualidade do sedimento
$FE \leq 1$	Sem enriquecimento
$1 \leq FE \leq 3$	Baixo enriquecimento
$3 \leq FE \leq 5$	Enriquecimento moderado
$5 \leq FE \leq 10$	Enriquecimento moderado à grave
$10 \leq FE \leq 25$	Enriquecimento grave
$25 \leq FE \leq 50$	Enriquecimento muito grave
$FE > 50$	Enriquecimento extremamente grave

6. RESULTADOS

6.1 Parâmetro físico-químicos

No presente estudo as amostragens de água foram realizadas em duas profundidades de coleta (sub- superfície e fundo). Contudo, os testes estatísticos aplicados (ANOVA One- Way e Kruskal- Wallis) demonstraram não haver diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as duas profundidades para os parâmetros: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidade (g Kg^{-1}), pH e oxigênio dissolvido ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$). Portanto, foi considerado um valor médio para cada ponto amostrado. Entretanto, para o material particulado em suspensão foram utilizadas as duas profundidades coletadas para ambos os períodos sazonais, pois os testes estatísticos aplicados indicaram haver diferenças significativas.

A temperatura da água diferiu significativamente entre os dois períodos amostrais estudados ($p < 0,05$), onde os maiores valores foram no período chuvoso, variando de 29,20 a 30,79 $^{\circ}\text{C}$, com amplitude térmica de 1,49 $^{\circ}\text{C}$. As maiores temperaturas foram obtidas nos perfis internos (Perfis 1 a 3), seguido por uma redução térmica em direção aos perfis costeiros (Figura 9-A). Em relação ao período de estiagem, observou-se diminuição da temperatura e uma homogeneidade térmica da coluna de água no CEASJ, variando de 28,07 a 28,95 $^{\circ}\text{C}$ e amplitude térmica de 0,44 $^{\circ}$ (Figura 9-B).

A salinidade apresentou diferenças significativas entre os dois períodos sazonais estudados ($p < 0,05$). Durante o período chuvoso, observou-se um gradiente horizontal de montante à jusante, com valores variando de 8,50 a 27,78 g Kg^{-1} . Neste período as menores salinidades foram encontradas à montante do sistema estuarino, sendo sucedido por aumento gradual com a proximidade com o oceano adjacente (Figura 10-A). Todavia, durante o período de estiagem a salinidade aumentou significativamente e apresentou uma homogeneidade ao longo do CEASJ, variando de 29,51 a 34,55 g Kg^{-1} , estando também as menores salinidade à montante e as maiores à jusante (Figura 10- B).

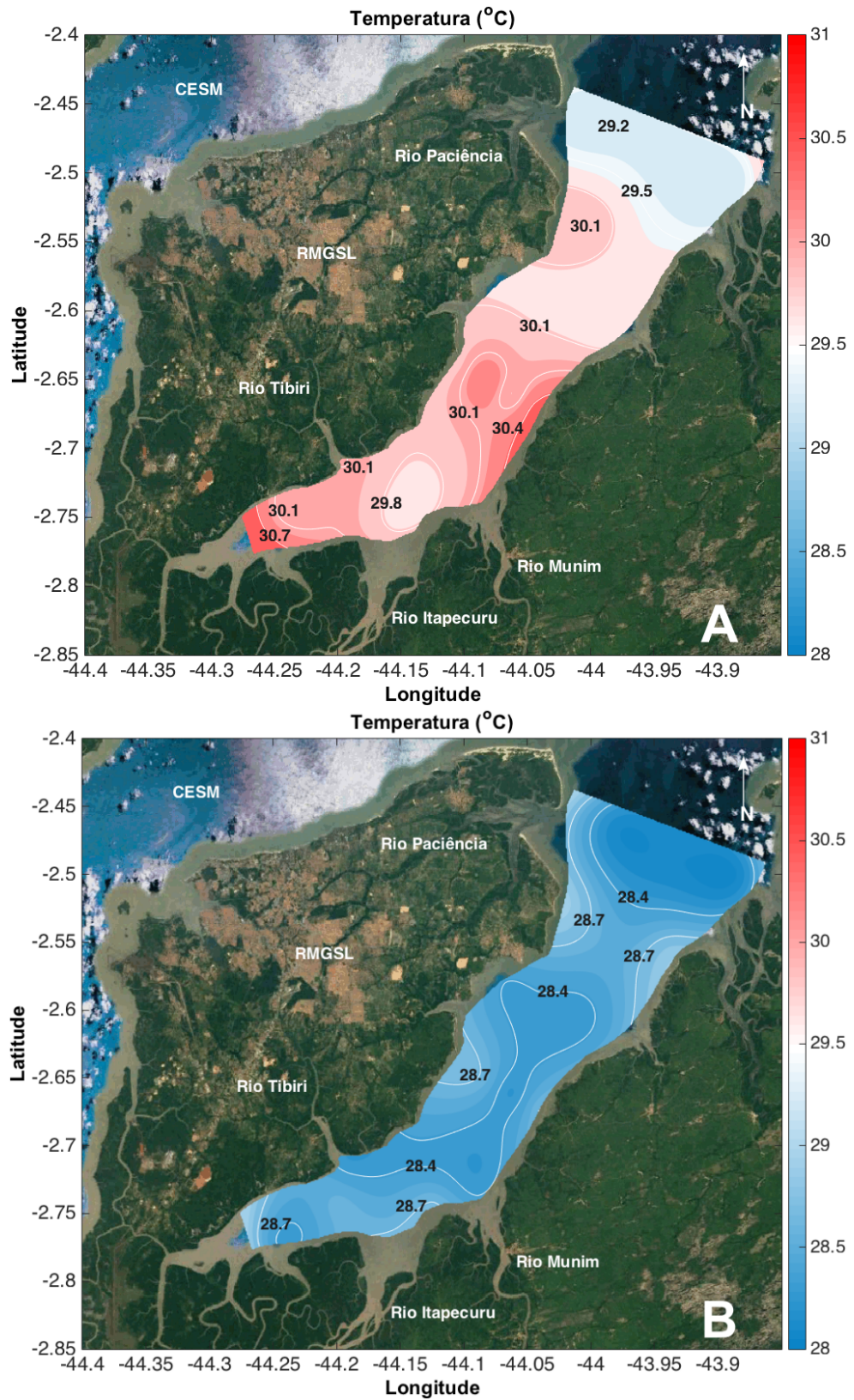


Figura 9. Distribuição horizontal da temperatura durante a estação chuvosa e seca no CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.

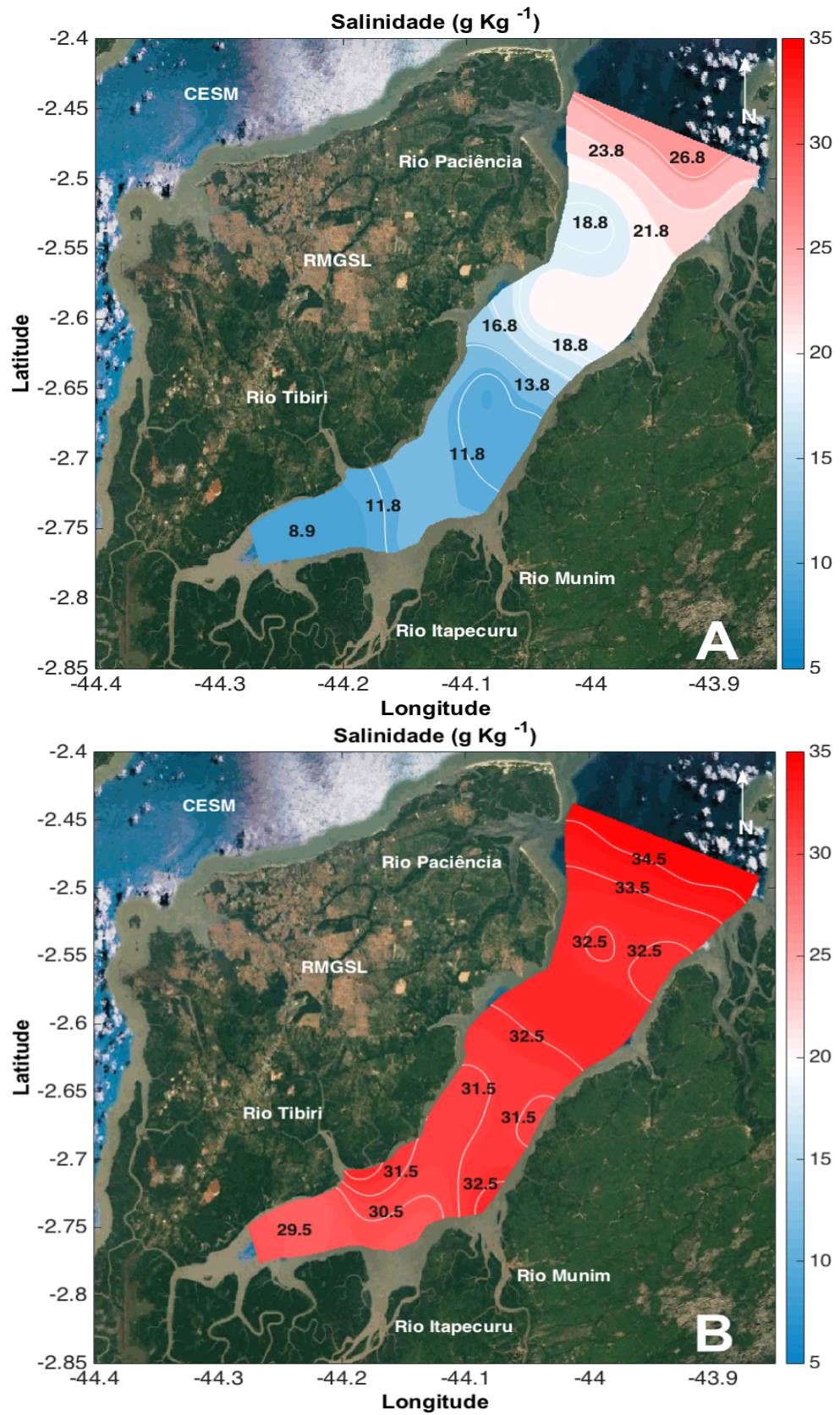


Figura 10. Distribuição horizontal da salinidade durante o período chuvoso e estiagem no CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.

O pH variou significativamente entre os dois períodos amostrais ($p < 0,05$), sendo influenciado de acordo com o ciclo hidrológico característico da região. Durante o período chuvoso o pH foi menor, variando de 7,30 a 7,80. A distribuição espacial deste parâmetro foi semelhante ao da temperatura e salinidade, com menores valores à montante do CEASJ e gradativo aumento em direção à jusante (Figura 11- A). Entretanto, no período de estiagem houve aumento do pH, além de se observar uma homogeneidade ao longo dos perfis amostrados em relação à estação chuvosa, com variação entre 7,89 a 8,28 (Figura 11- B).

As concentrações do OD variaram significativamente entre os períodos sazonais ($p < 0,05$). O OD foi menor durante o período chuvoso, variando de 152,83 a 220,90 $\mu\text{mol Kg}^{-1}$, identificando-se comportamento espacial semelhante aos parâmetros anteriores, com menores concentrações nos perfis internos e aumento gradual em direção ao oceano adjacente (Figuras 12- A). Todavia, na estação seca as concentrações de OD foram maiores, com mínimo de 187,50 e máximo 228,60 $\mu\text{mol Kg}^{-1}$, identificando-se menores concentrações nos perfis à montante e maiores nos perfis costeiros (Figuras 12- B).

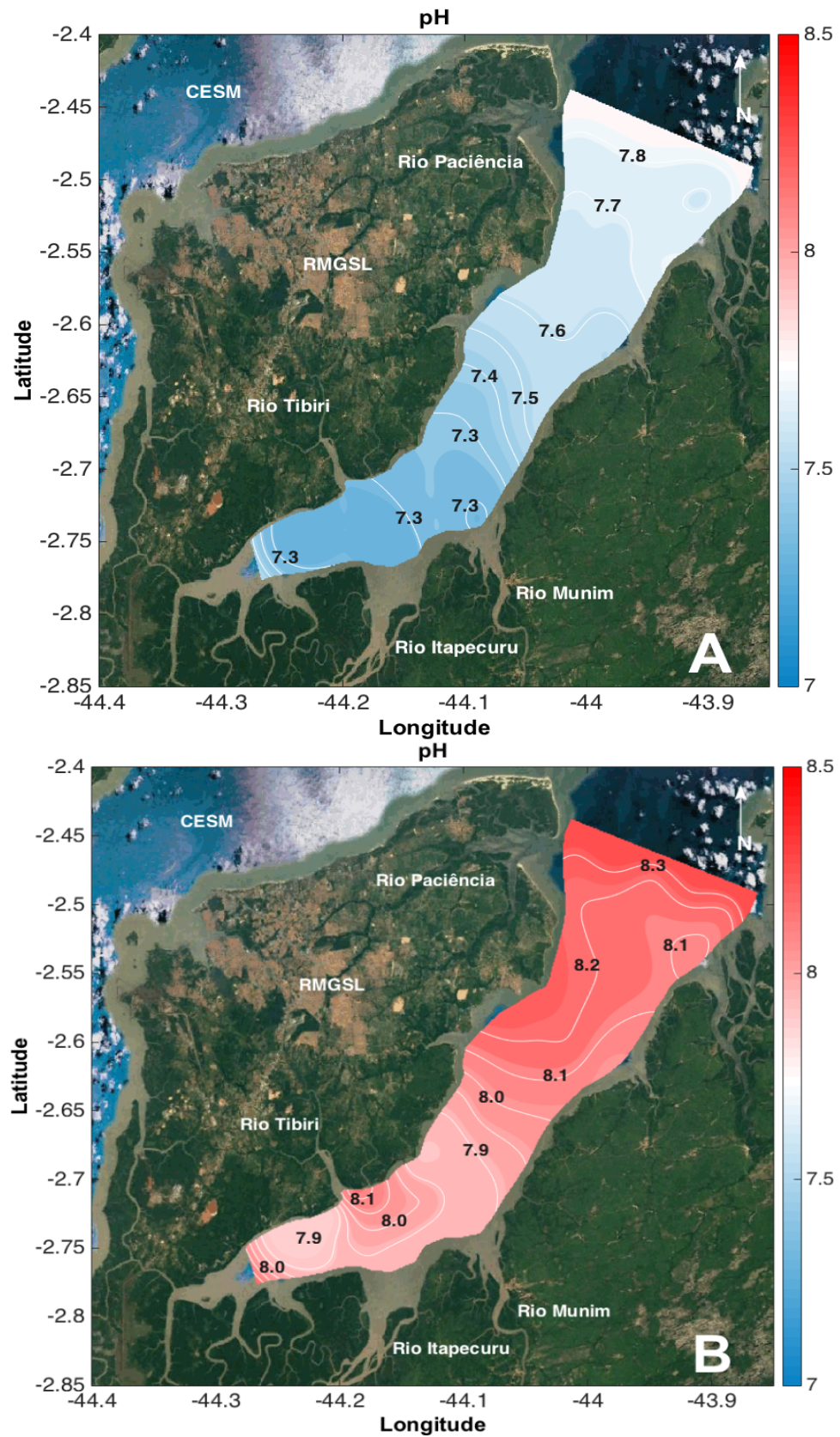


Figura 11. Distribuição horizontal do pH ao longo do CEASJ durante a estação chuvosa e seca. A- Chuva; B- Estiagem.

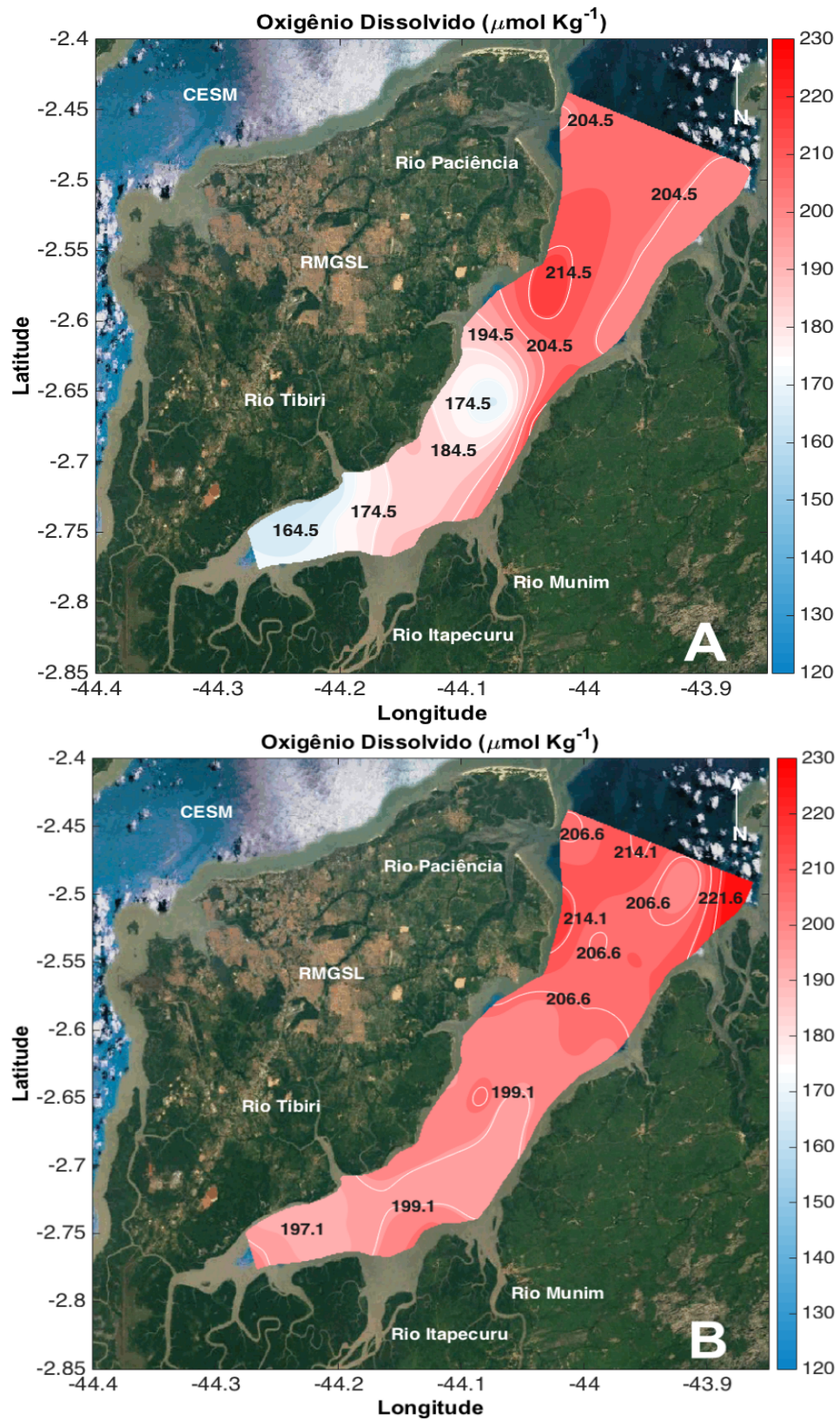


Figura 12. Distribuição horizontal do OD no CEASJ durante o período chuvoso e estiagem. A- Chuva. B- Estiagem.

Os valores de MPS variaram sazonalmente e ao longo da coluna de água (sub- superfície e fundo), apresentando um gradiente continente oceano, no qual as maiores concentrações foram encontradas à montante do CEASJ junto ao fundo, havendo diminuição do MPS em direção ao oceano adjacente. Na estação chuvosa, o MPS diferiu significativamente na coluna de água ($p < 0,05$), variando de 6,05 a 253,73 mg L⁻¹ na superfície, enquanto no fundo notou-se maiores concentrações, 127,59 a 436,60 mg L⁻¹, demonstrando que os maiores valores foram junto ao fundo e à montante do sistema estuarino (Figura 13- A e B).

Em relação ao período seco, observou-se que o MPS também variou estatisticamente da superfície ao fundo ($p < 0,05$), com concentrações maiores de MPS junto ao fundo, variando de 34,40 mg L⁻¹ a 840,47 mg L⁻¹, à medida que na superfície ocorreram menores valores, estando entre 20,00 a 189,80 mg L⁻¹ (Figura 14- A e B).

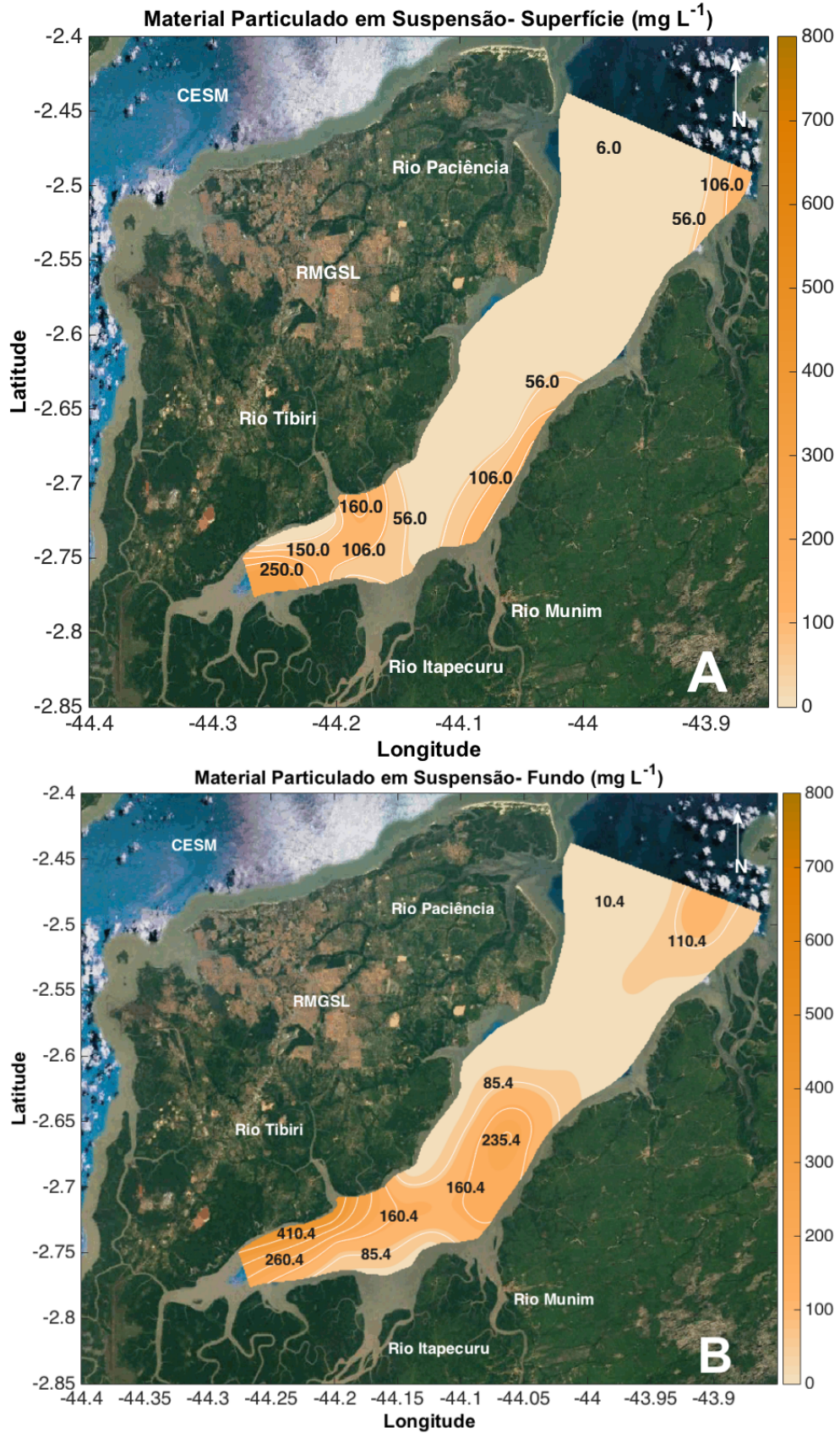


Figura 13. Distribuição dos MPS durante a estação chuvosa no CEASJ. A- Superfície; B- Fundo.

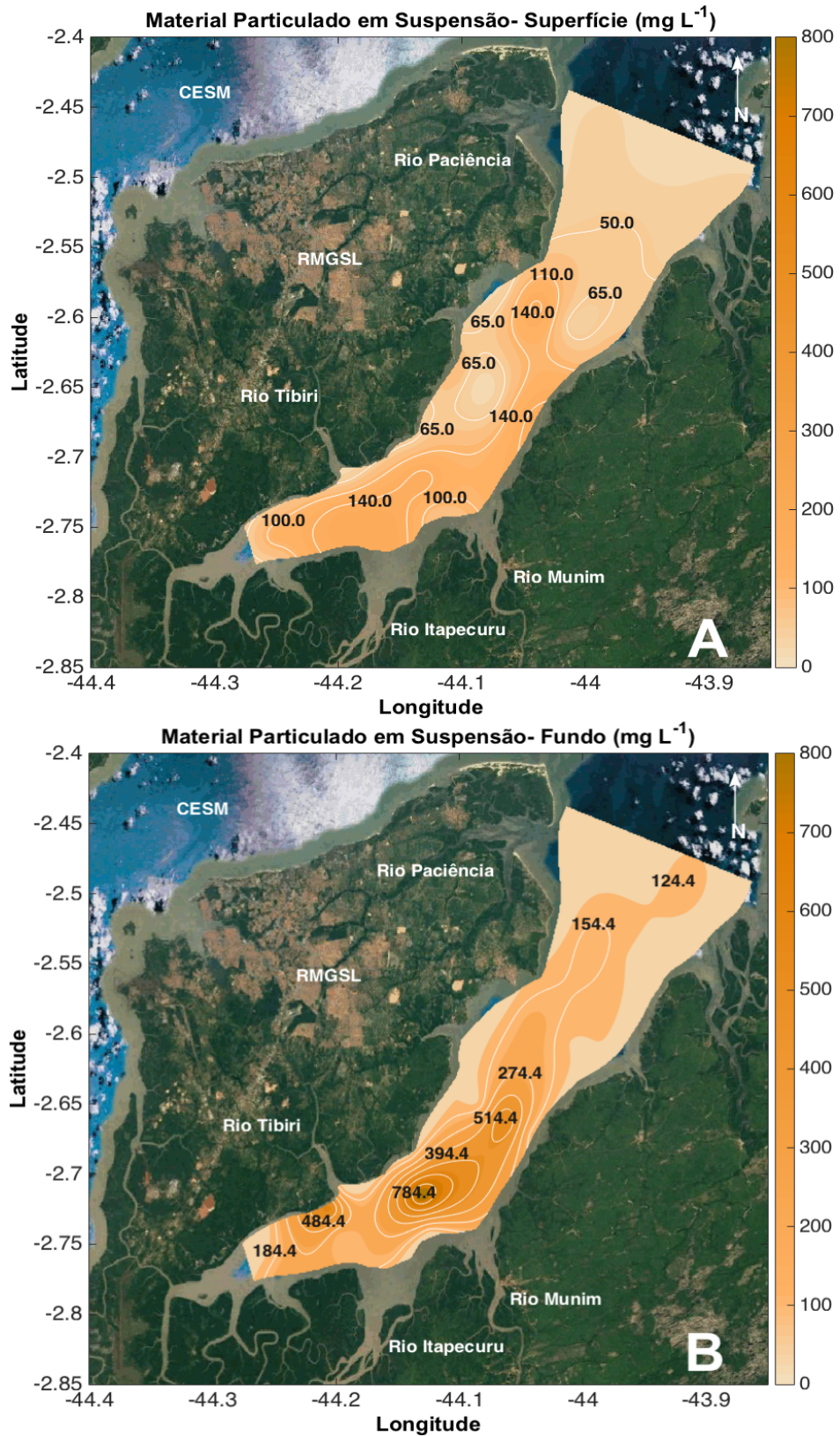


Figura 14. Distribuição do MPS durante a estação seca do CEASJ. A- Superfície; B- Fundo.

6.2 Caracterização do sedimento

6.2.1 Granulometria

No geral, considerando os dois períodos sazonais estudados, a distribuição granulométrica no CEASJ consistiu na seguinte maneira: maior presença da fração arenosa (< 2 mm), principalmente nos perfis costeiros, apresentando poucas concentrações da fração < 0,63 μ m (silte e argila), estando sua distribuição limitada nas margens à montante do sistema estuarino. Além disso, observou-se o aumento do tamanho da partícula sedimentar em direção oceano adjacente, modificando de areia muito fina (AMF) a areia média (AM) durante o período chuvoso e AMF a areia fina (AF), para o período de estiagem.

Durante o período chuvoso, considerando os perfis amostrados, os valores médios de areia e finos foram da ordem de 85% e 15%, respectivamente. A granulometria presente no CEASJ durante esta estação apresentou o seguinte comportamento: à montante, o material arenoso foi mais significativo, com maior representatividade de areia muito fina (AMF), areia fina (AF) e sedimentos finos (silte e argila). É importante destacar que a distribuição dos sedimentos finos esteve limitada à montante, em que, os maiores valores foram obtidos nos perfis 3 (25%) e 4 (51%). Contudo, nos perfis costeiros (5, 6 e 7), a textura arenosa foi a mais representativa, com maiores proporções de AF e areia média (AM), onde valores foram da ordem de 94%, 98% e 99%, respectivamente. A Figura 15- A demonstra as litofácies encontradas no CEASJ, considerando as frações granulométricas com maiores valores por ponto.

A proporção da textura sedimentar média durante o período de estiagem não indicou haver mudanças em relação ao período chuvoso, apresentando 17% da fração silte- argila e 83% de arenoso. Todavia, comparando a distribuição sazonal da granulometria ao longo dos perfis, notou-se alterações deste parâmetro no CEASJ. A disposição da granulometria à montante do CEASJ, indicou que as texturas mais representativas foram AMF, AF e sedimentos finos. No caso dos perfis costeiro, os mesmos sustentaram sua característica arenosa, apresentando valores acima de 92%, sendo representados em sua maioria pelas frações AF e AM. Entre os perfis com maior variação, destaca-se o perfil 3. Nesse local, a representação dos sedimentos finos aumentou de forma significativa, modificando de 25% para 63%. A Figura 15- B representa a distribuição granulométrica encontrada no CEASJ durante o período seco, considerando as texturas sedimentares mais representativas por ponto.

A fim de avaliar as condições hidrodinâmicas que regem o CEASJ, utilizou-se a classificação proposta por Pejrup (1988). Como relatado previamente, esse método se baseia

nas proporções existentes de areia, silte e argila. O diagrama demonstrou que praticamente todos os pontos amostrais estiveram concentrados no grupo IV para os dois períodos estudados (Figura 16- A e B). Portanto, pode-se considerar que o CEASJ é regido por condições de hidrodinâmica muito alta, podendo ser esse o motivo da maior representação da fração arenosa ao longo do seu curso.

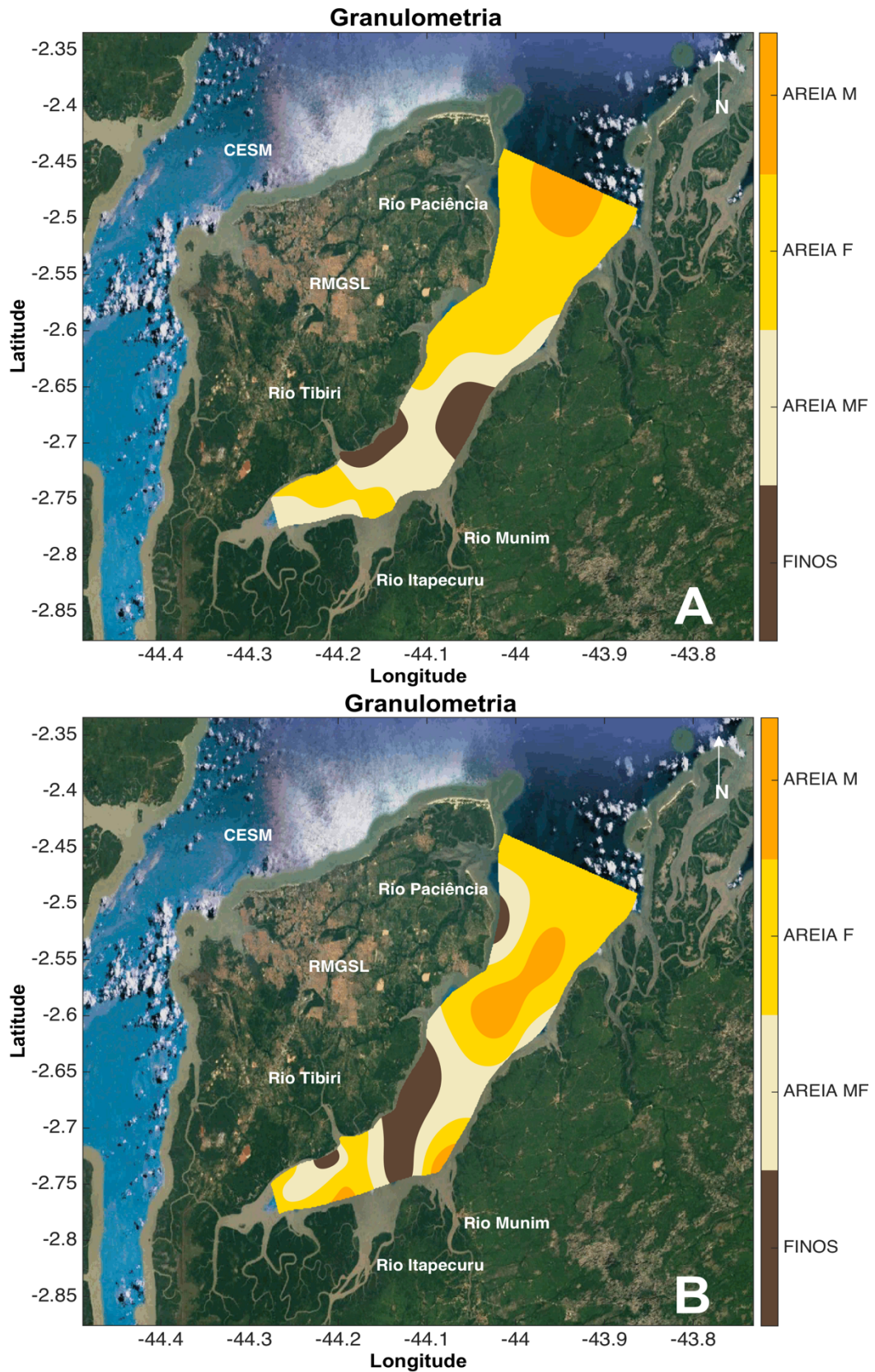


Figura 15. Distribuição das frações granulométrica mais representativas em cada ponto para o CEASJ. A- Chuvoso; B- Estiagem.

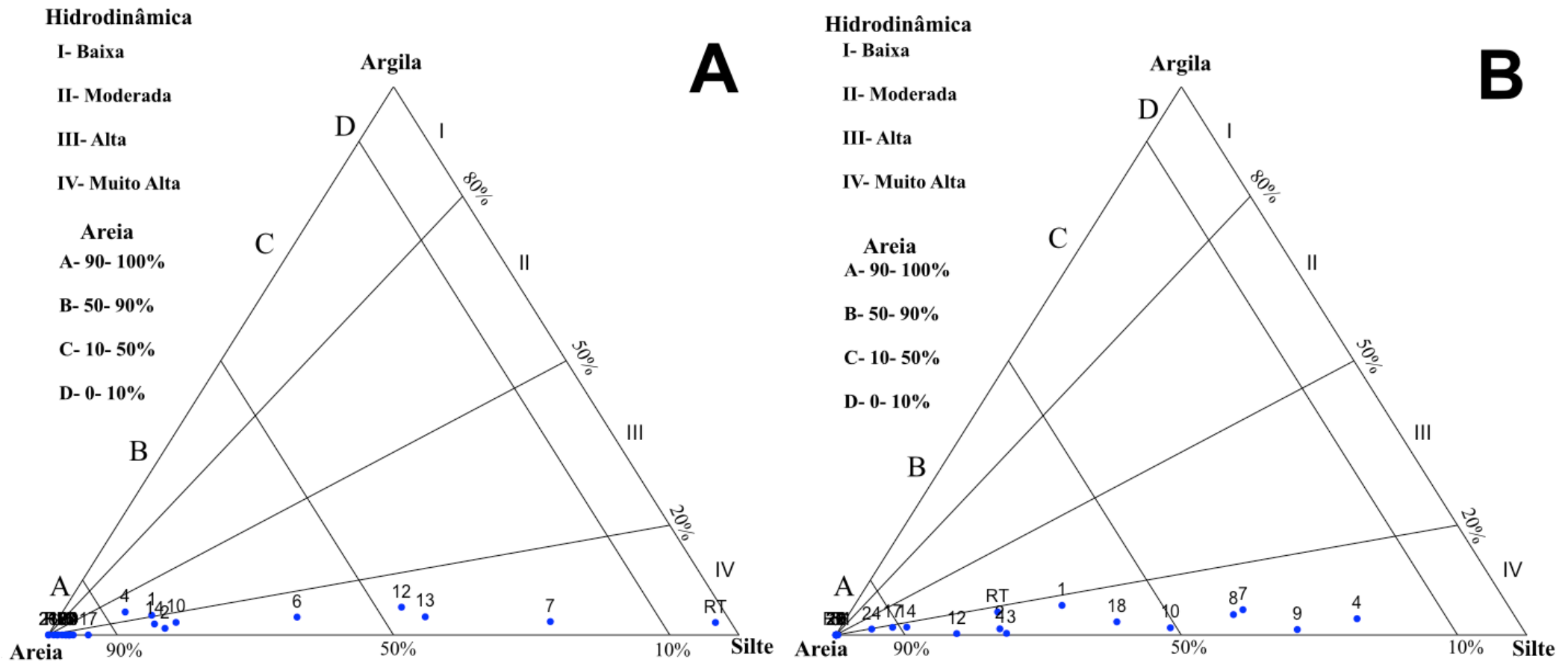


Figura 16. Diagrama de classificação de Pejrup (1988) para os sedimentos superficiais do CEASJ. A) Chuvoso; B) Estiagem.

6.2.2 Matéria Orgânica

No que se refere a variabilidade da matéria orgânica (MO) no sedimento para o CEASJ, este parâmetro indicou não haver variabilidade sazonal significativa ($p > 0,05$) entre os períodos amostrados. Contudo, para ambos os períodos, foram constatadas variações significativas ao longo do estuário ($p < 0,05$), com maiores valores à montante. A matéria orgânica apresentou valores semelhante, média de 1,76% e 1,94%, para o período chuvoso e estiagem, respectivamente. A MO durante a estação chuvosa variou de 0,30% a 9,22%, onde os maiores valores foram encontrados nas margens à montante do CEASJ, mais especificamente, nos pontos 7 (4,78%), RT (9,22%) e 6 (3,05%). Posteriormente, em direção ao oceano adjacente, há redução do teor de MO (Figura 17- A). Durante o período de estiagem, os teores de MO foram entre 0,39% a 7,26% e estiveram concentrados à montante. Identificou-se maiores valores obtidos nos perfis 2 e 3, sendo mais notável a presença da MO nos pontos 4 (7,26%), 7 (6,54%), 8 (2,02%) e 9 (4,37), seguida por uma redução em direção aos perfis costeiros e uma ligeira contribuição no ponto 18 (Figura 17- B).

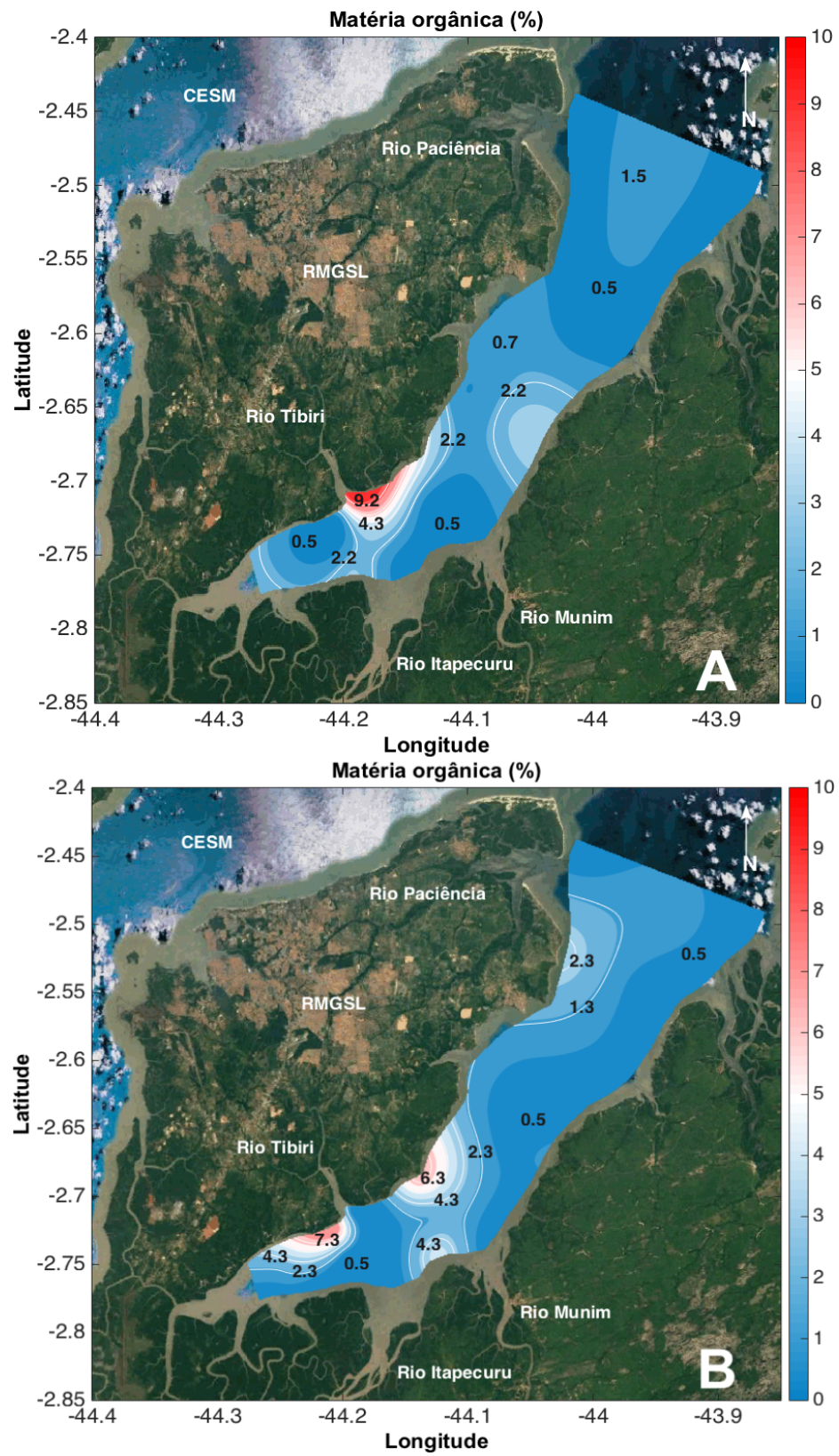


Figura 17. Teor de matéria orgânica ao longo do CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

6.3 Metais- Traço no sedimento

A tabela 9 abaixo, representa os valores dos limites de detecção do equipamento para cada metal. Os resultados obtidos apresentaram valores próximos ao obtido por Aguiar et al., (2007), indicando que o limite de detecção do equipamento esteve de acordo com a metodologia utilizada para o presente estudo.

Tabela 9. Limite de detecção do equipamento para os metais analisados AAS em chama para metais analisados em mg L⁻¹.

Metal	Limite de Detecção (mg L ⁻¹)
Al	0,33
Fe	0,13
Mn	0,10
Cu	0,03
Cr	0,04
Zn	0,03
Ni	0,03
Pb	0,04

A recuperação dos metais demonstrou ser próxima aos valores certificados e referenciados, exceto para o Al, que apresentou recuperação abaixo de 60% (Tabela 10). Todavia, os baixos valores de recuperação para esse metal eram esperados, visto que o Al se encontra associado à matriz mineralógica, o que dificulta sua extração por digestão parcial. Apesar da baixa extração do Al, a interpretação acerca do comportamento geoquímico dos metais não é alterada (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007; HORTELLANI et al., 2008).

Tabela 10. Valores certificados, referenciados, medidos e as recuperações da extração do material de referência de sedimento estuarino (NIST- 1646a). Para o Al e Fe, os valores estão em %, enquanto os outros elementos em µg g⁻¹.

Metal	Valor	Concentração certificada	Concentração medida	Recuperação (%)
Al	Certificado	2,297 ± 0,018 %	1,30 ± 0,22	58,85 ± 7,90
Fe	Certificado	2,008 ± 0,039 %	1,75 ± 0,10	88,58 ± 7,14
Mn	Certificado	234,5 ± 2,8	169,54 ± 14,49	73,17 ± 6,25
Cu	Certificado	10,01 ± 0,34	7,88 ± 0,96	81,47 ± 8,93
Cr	Certificado	40,9 ± 1,9	25,77 ± 1,28	66,02 ± 3,19

Zn	Certificado	48,9 ± 1,6	36,83 ± 2,36	79,42 ± 4,33
Pb	Certificado	11,7 ± 1,2	11,90 ± 1,16	96,86 ± 4,80
Ni	Referenciado	23 mg kg ⁻¹	17,53 ± 0,89	76,20 ± 3,88

Os limites de detecção do método aplicado para os metais estão descritos na tabela 11. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados a outros estudos para sedimentos marinhos e estuarinos, constando-se que o método é eficaz e sensibilidade analítica (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007; ZHAO et al., 2017).

Tabela 11. Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão com água régia 50%. Os resultados estão em µg g⁻¹, exceto para Al e Fe (%).

Metais	Limite de Detecção do Método
Al	0,14
Fe	0,06
Mn	5,01
Cu	1,64
Cr	2,22
Zn	1,69
Ni	1,67
Pb	1,98

No geral, considerando os dois períodos sazonais, as concentrações médias dos metais no sedimento seguiram a seguinte ordem decrescente: Al > Fe > Mn > Cr > Pb > Zn > Ni > Cu. As concentrações dos metais foram maiores durante o período chuvoso e à montante do sistema estuarino, seguido por uma redução em direção ao oceano adjacente associado à presença das frações finas. Durante o período chuvoso, os metais em sedimento exibiram a seguinte ordem decrescente: Al > Fe > Mn > Pb > Cr > Zn > Ni > Cu. Os maiores valores de metais durante a estação chuvosa estão associados às maiores contribuições dos sistemas hídricos que deságuam no Complexo Estuarino Arraial/ São José, como o rio Itapecuru, Munim, Tibiri e Paciência. Este fato foi evidenciado devido aos altos valores de metais advindo próximo à foz destes estuários.

Entretanto, para o período de estiagem, observou-se menores concentrações em relação a estação chuvosa, havendo diminuição do teor de metais- traço em direção aos perfis costeiros. Nesta estação, a sequência das concentrações médias dos metais no sedimento foi modificada, estando desta forma: Al > Fe > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu. Assim como no período chuvoso,

durante a estação seca foram notadas ligeiras contribuições próximas a foz dos rios Tibiri e Paciência, indicando prováveis contribuições destes sistemas hídricos para o CEASJ.

O alumínio não apresentou variação significativa entre os dois períodos sazonais ($p > 0,05$) e não variou ao longo do sistema estuarino para ambos os períodos ($p > 0,05$). As concentrações de Al durante a estação chuvosa variaram de 0,38 a 5,59%, sendo os maiores valores encontrados nos perfis 1, 2 e 4 (montante). Além disso, observou-se aumento do teor de Al no sedimento na margem esquerda do perfil 7, mais especificamente no ponto 22, que se encontra próximo à foz do RP (Figura 18- A). Para o período de estiagem, o valor mínimo do Al foi de 0,49% e o máximo foi de 4,62%. Diferentemente da estação chuvosa, as maiores concentrações deste elemento estão restritas à montante do CEASJ, constatando-se a retenção do Al nos perfis 1, 2 e 3 (Figura 18- B). Além disso, notou-se contribuições deste elemento à montante do sistema estuarino, principalmente nas margens do perfil 5.

O ferro não apresentou variação significativa entre os dois períodos sazonais ($p > 0,05$) e não variou significativamente de montante à jusante ($p > 0,05$) para os períodos estudados. Para o período chuvoso, o Fe foi entre 0,43% a 4,77%, onde as maiores concentrações foram nos perfis à montante do CEASJ (perfis 1, 2 e 4) e, principalmente, próximo a foz do RP. (Figura 19- A). Em relação ao período de estiagem, o Fe variou de 0,53 a 3,07%, no qual os seus maiores valores também foram à montante (perfis 1, 2 e 3), havendo redução em direção ao oceano adjacente (Figura 19- B).

O manganês não variou significativamente entre os dois períodos sazonais estudados ($p > 0,05$). Para o período chuvoso, o Mn apresentou variação significativa ao longo do sistema estuarino ($p < 0,05$), variando de 103,15 a 252,08 $\mu\text{g g}^{-1}$, onde as maiores concentrações foram nos perfis 2 e 4. Posteriormente, há uma redução deste elemento seguido por um aumento no perfil 6 (Figura 20- A). Comparando-se os perfis amostrados, durante a estiagem o Mn não apresentou variação significativa de montante à jusante ($p > 0,05$), variando de 50,40 a 284,84 $\mu\text{g g}^{-1}$. Neste período, observou-se a maior retenção deste elemento no perfil 4 (Figura 20- B).

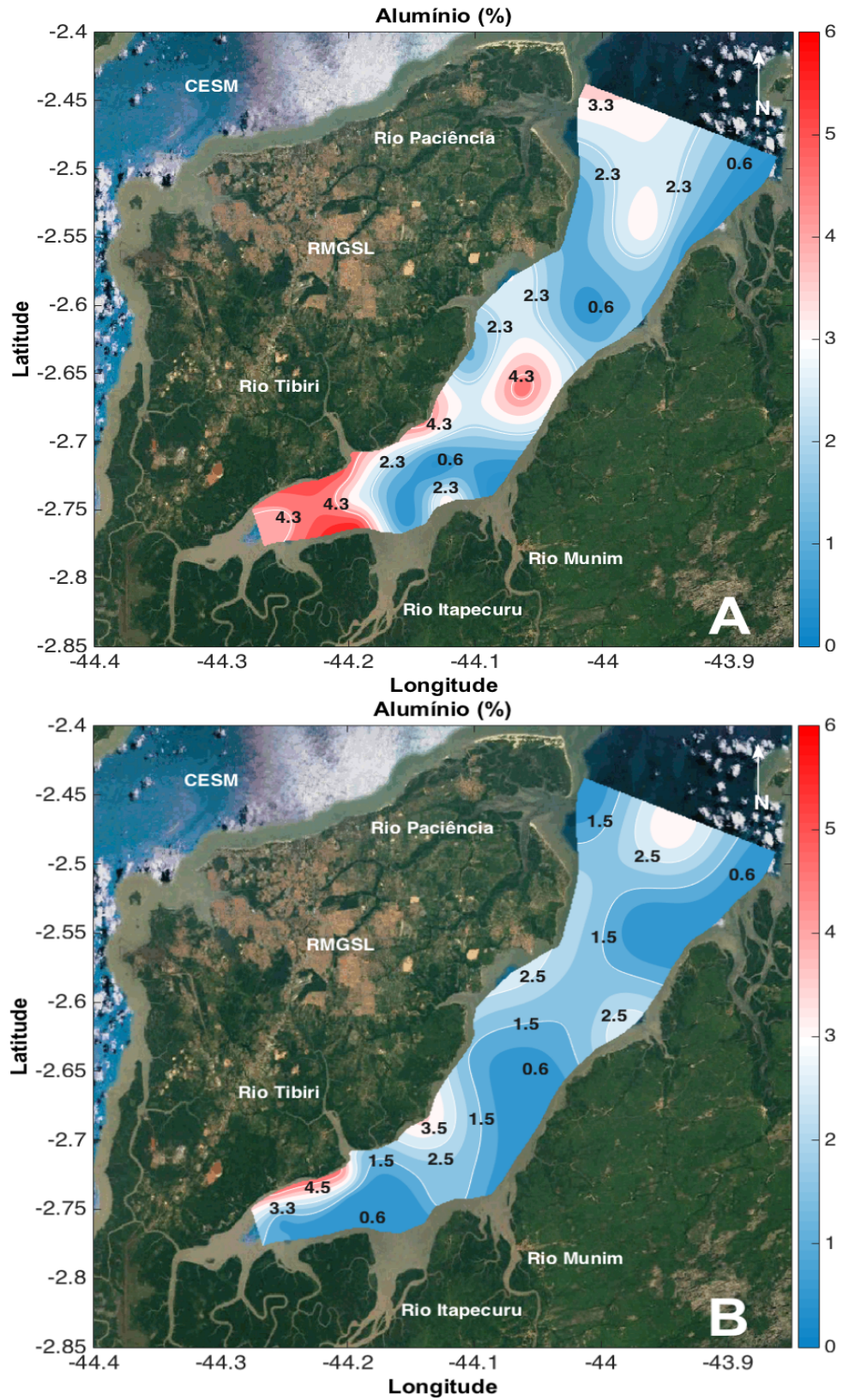


Figura 18. Distribuição espacial do alumínio (%) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

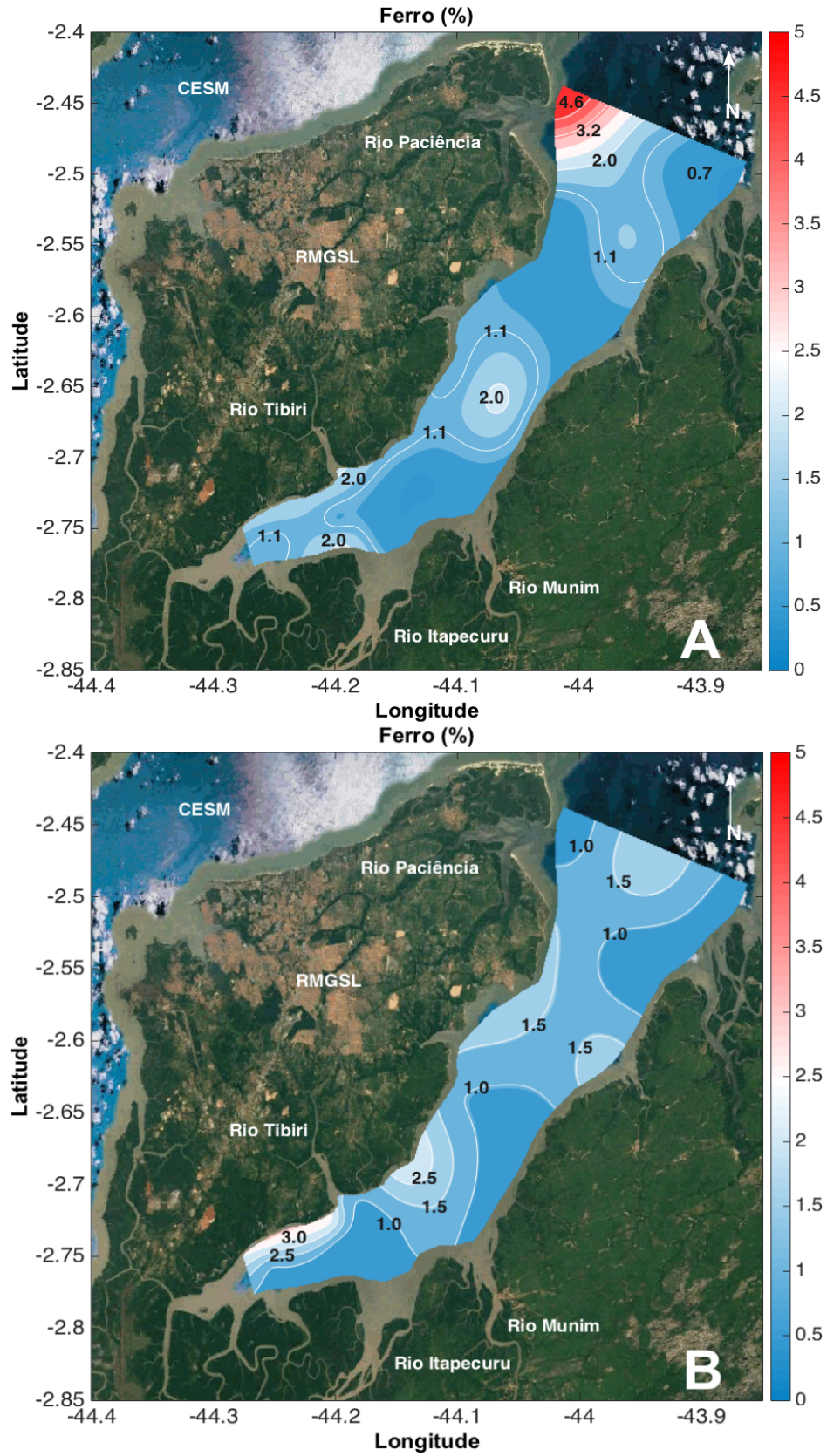


Figura 19. Distribuição espacial do ferro (%) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

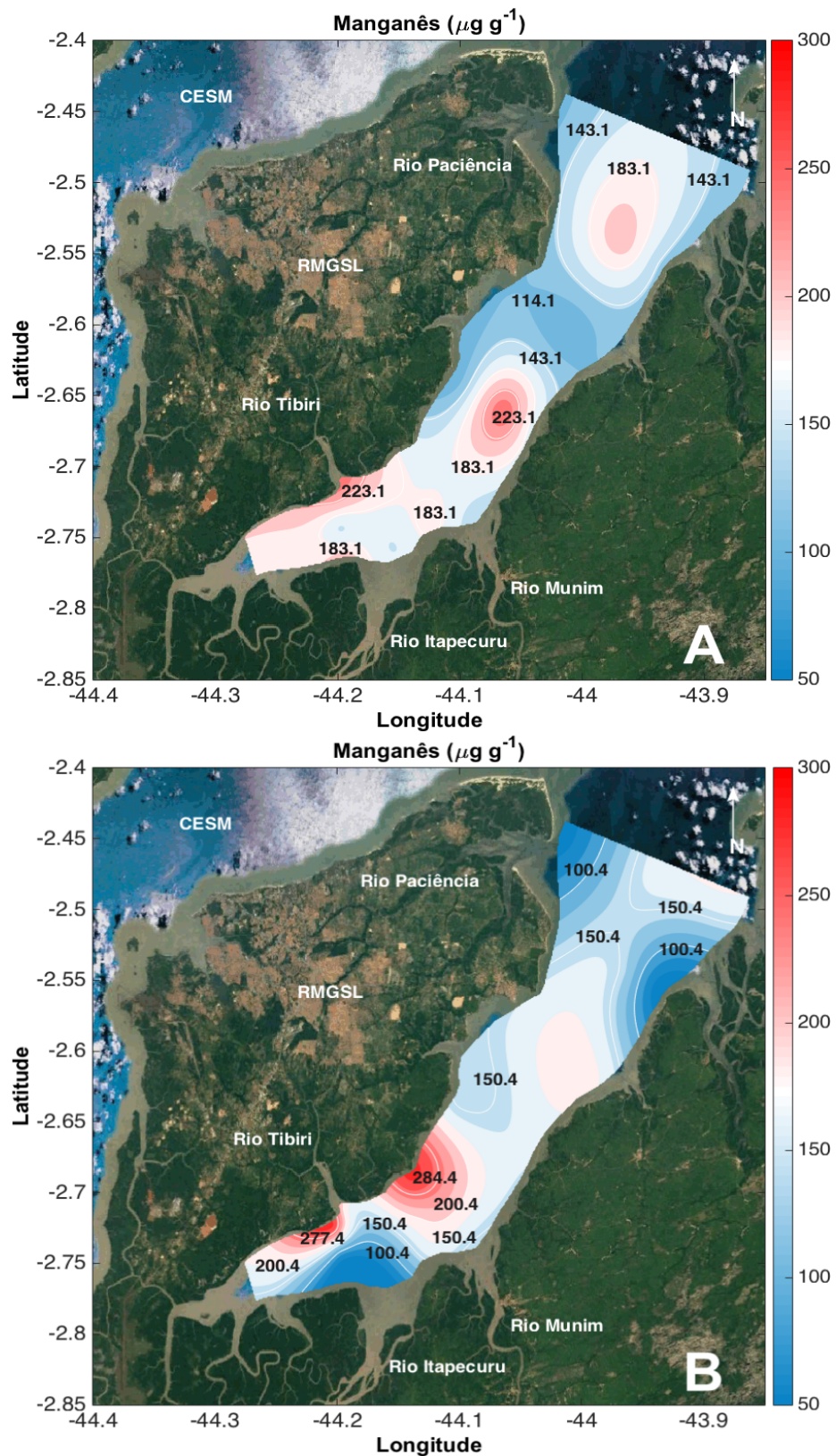


Figura 20. Distribuição horizontal do manganês ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

O cobre não indicou variação significativa entre as duas estações climáticas analisadas ($p > 0,05$) e entre os perfis amostrados para ambos os períodos estudados ($p > 0,05$). Durante a estação de máxima pluviosidade (período chuvoso), as concentrações de Cu foram maiores, variando de 1,76 a 16,00 $\mu\text{g g}^{-1}$. A sua distribuição esteve limitada à montante (perfis 1 e 2) e à margem esquerda do perfil 7 (Figura 21- A). No que diz respeito à estação de baixa pluviosidade (período seco), a variação do Cu foi de 1,37 a 9,37 $\mu\text{g g}^{-1}$, indicando a presença de um gradiente continente oceano e acúmulo de Cu à montante do CEASJ (Figura 21- B).

O zinco não apresentou variação sazonal significativa ($p > 0,05$) entre os períodos avaliados. Durante o período chuvoso observou-se diferença significativa de montante à jusante ($p < 0,05$), onde as maiores concentrações de Zn ocorreram nessa estação, variando de 1,89 a 100,84 $\mu\text{g g}^{-1}$, com maiores valores nos perfis 1, 2 e 7 (Figura 22- A). Contudo, para o período de estiagem, os teores de Zn foram menores, variando de 9,57 a 37,81 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os maiores teores de Zn também foram encontrados à montante, apresentando diferença significativa ($p < 0,05$), mais especificamente, nos perfis 1, 2 e 3. Este comportamento é semelhante ao observado para os outros metais- traço, no qual há a convergência de elementos metálicos nesta região estuarina (Figura 22- B).

O cromo apresentou variação significativa entre os dois períodos sazonais ($p < 0,05$) e entre os perfis amostrados para ambos os períodos ($p < 0,05$), onde os maiores valores foram durante o período chuvoso. Nesta estação, o Cr variou de 14,91 a 59,63 $\mu\text{g g}^{-1}$, no qual os perfis à montante (1, 2 e 4) e o costeiro (perfil 7), apresentaram os maiores valores (Figura 23- A). Para o período de estiagem, o Cr variou de 6,78 a 35,80 $\mu\text{g g}^{-1}$, onde as maiores contribuições foram observadas até o perfil 3. Subsequentemente, à jusante do CEASJ, foi possível observar um ligeiro acréscimo de Cr no perfil 7 (Figura 23- B).

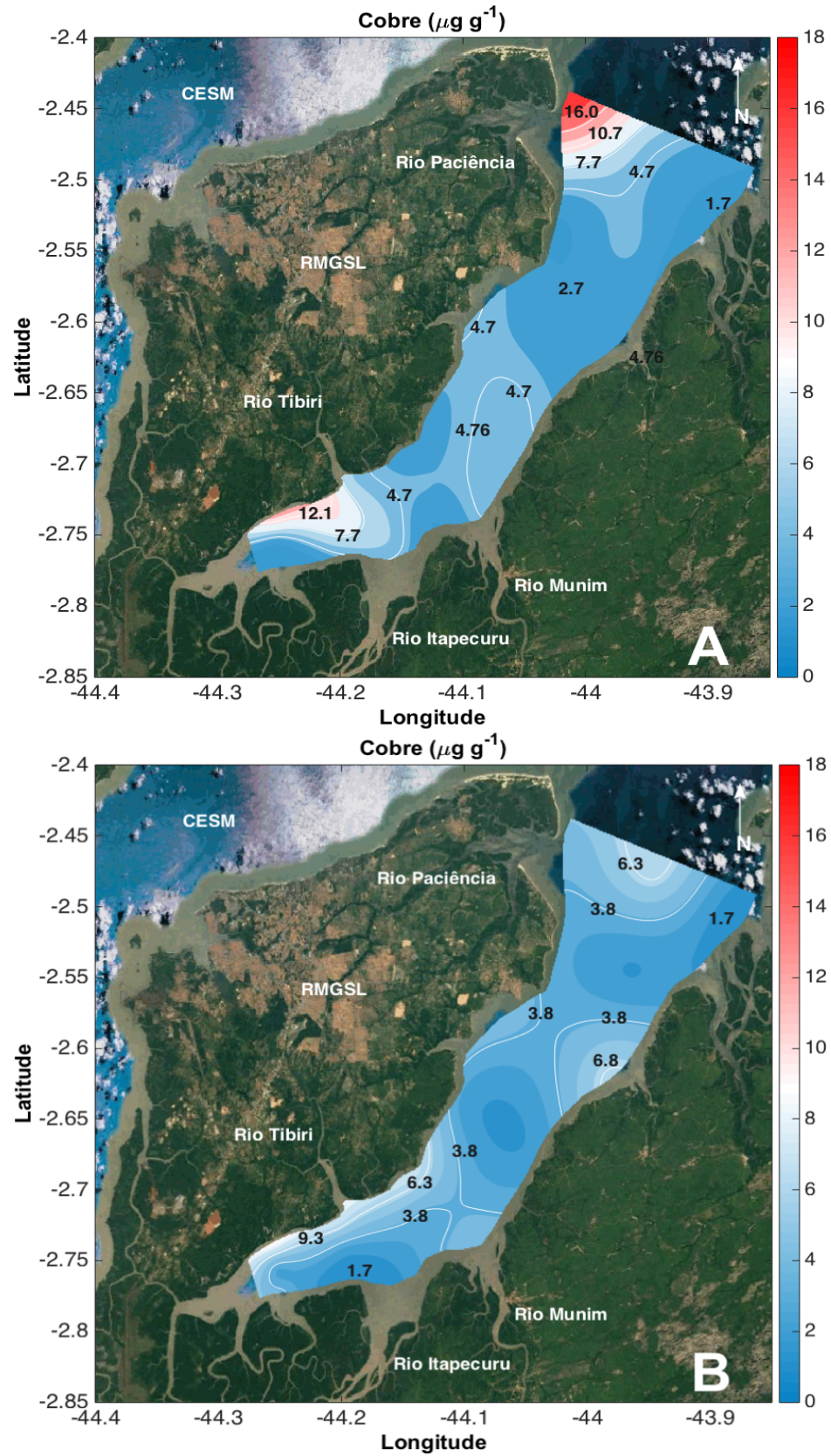


Figura 21. Distribuição horizontal do cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$) no CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

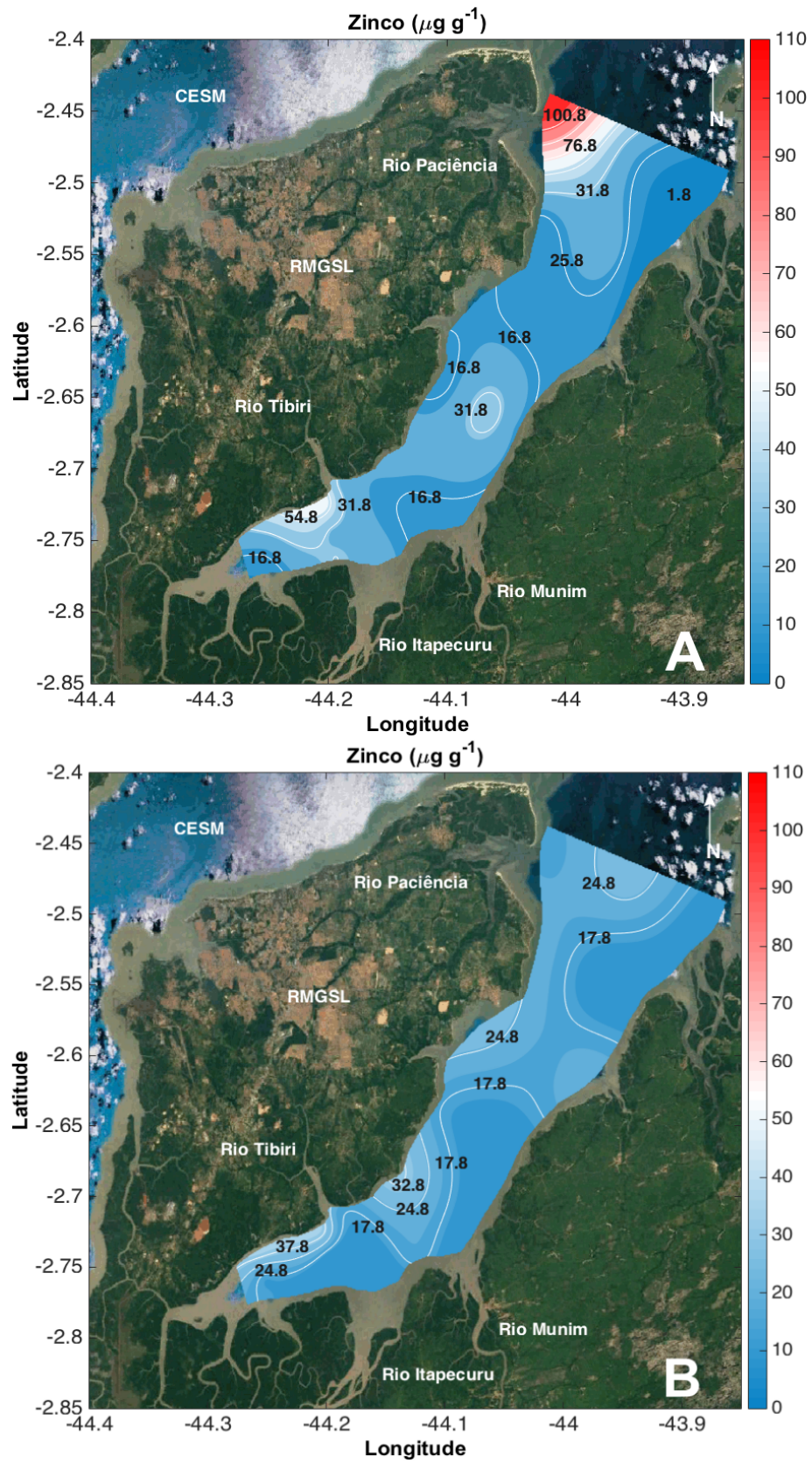


Figura 22. Distribuição horizontal do zinco ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

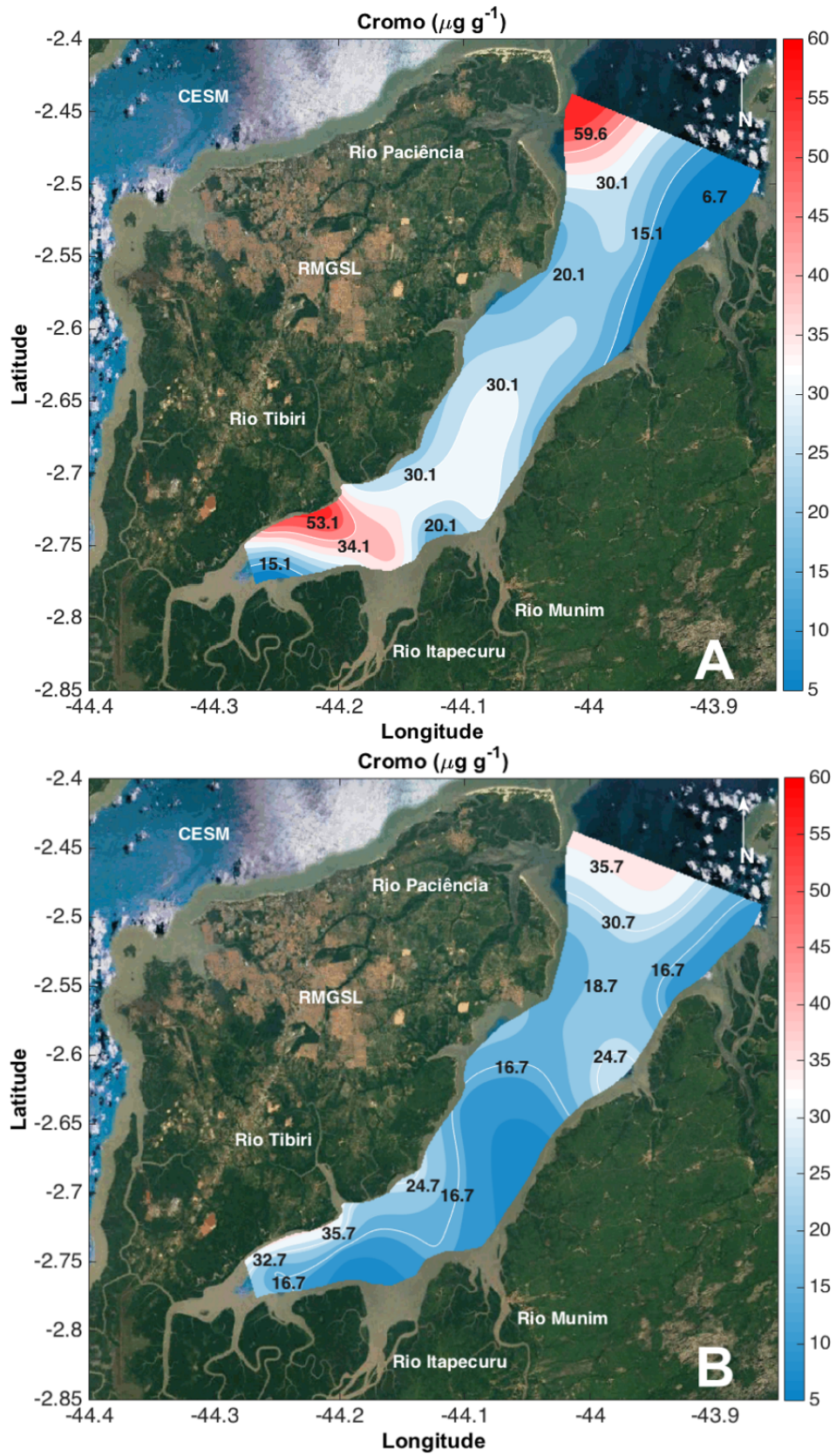


Figura 23. Distribuição horizontal do cromo ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

O chumbo variou significativamente entre os dois períodos sazonais ($p < 0,05$), estando relacionado com o ciclo hidrológico da região. Durante o período chuvoso, as concentrações de Pb foram maiores, variando de 7,52 a 109,26 $\mu\text{g g}^{-1}$. A distribuição espacial deste elemento durante a estação de máxima descarga hídrica, demonstrou haver diferença significativa de montante à jusante ($p < 0,05$) apresentando retenção de Pb nos perfis continentais, seguido por substancial redução nos perfis costeiros do CEASJ. Todavia, assim como previamente observado para os outros metais avaliados, o Pb aumentou no perfil 7, mais especificamente, próximo à foz do rio Paciência (Figura 24- A). Para o período de mínima descarga fluvial, não foram observadas diferenças significativas ao longo do estuário ($p > 0,05$), havendo apenas redução significativa nas concentrações entre os períodos, oscilando de 11,03 a 43,42 $\mu\text{g g}^{-1}$, com maiores valores à montante do CEASJ (perfis 1, 2 e 3) e próximo à foz do RP (Figura 24- B).

O níquel apresentou diferenças significativas entre as análises temporais ($p < 0,05$), porém não foram constatadas diferenças significativas de montante à jusante para ambos os períodos ($p > 0,05$). Para o período de máxima descarga fluvial, o Ni variou de 1,62 a 25,27 $\mu\text{g g}^{-1}$, demonstrando o mesmo comportamento que os outros metais anteriormente mencionados, máximos valores nos perfis 1, 2 e 3, com aumento no perfil 7, próximo a foz do RP (Figura 25- A). Para o período de estiagem, houve redução significativa dos valores de Ni, variando de 1,74 a 13,38 $\mu\text{g g}^{-1}$. Quanto à sua distribuição no CEASJ, este elemento apresentou um gradiente continente oceano, apresentando retenção nos perfis internos do sistema estuarino e redução em direção aos perfis costeiros. Contudo, assim como o Pb e o Cr, observou-se aumento na margem esquerda no perfil 7 (Figura 25- B).

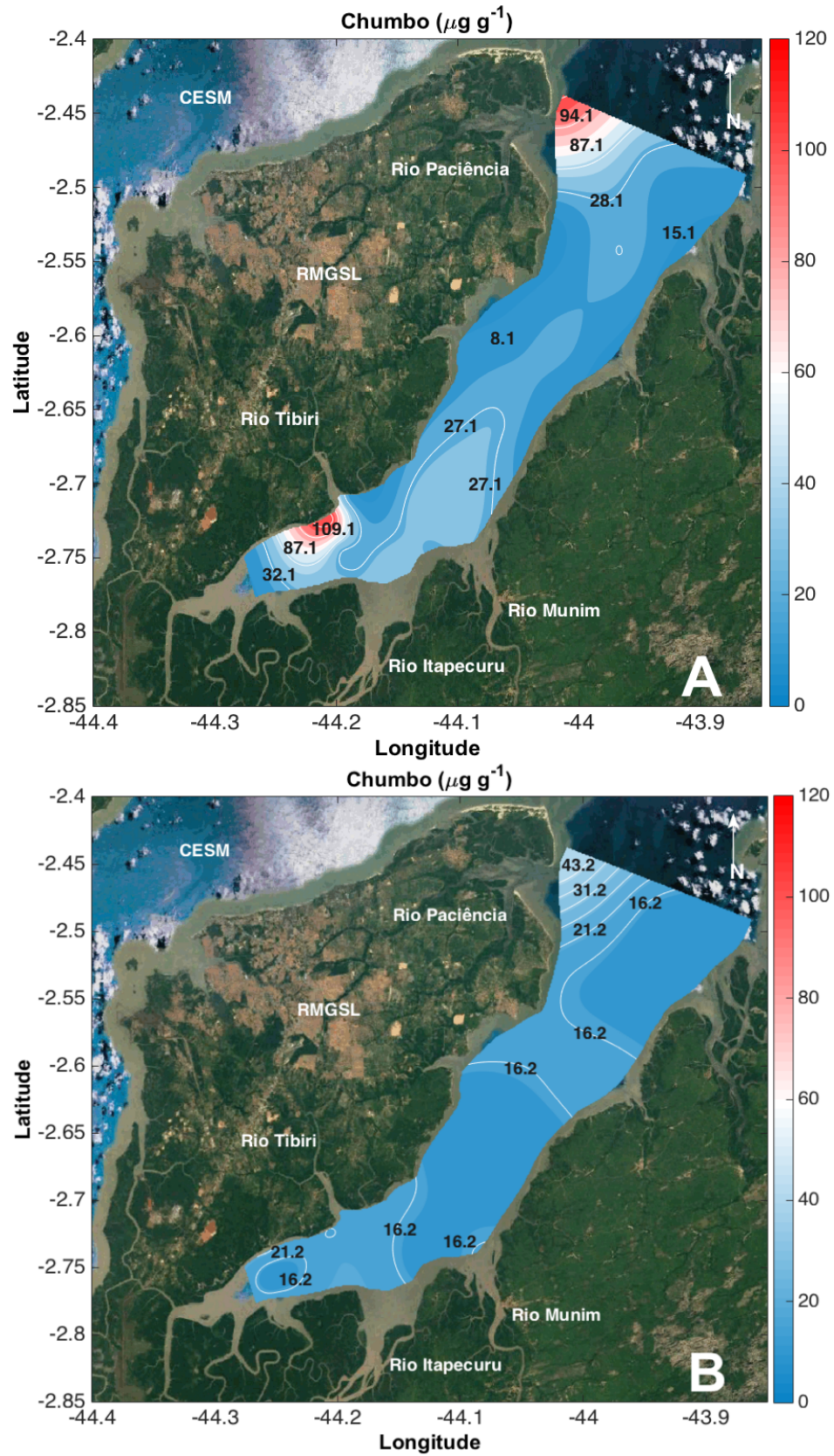


Figura 24. Distribuição horizontal do chumbo ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

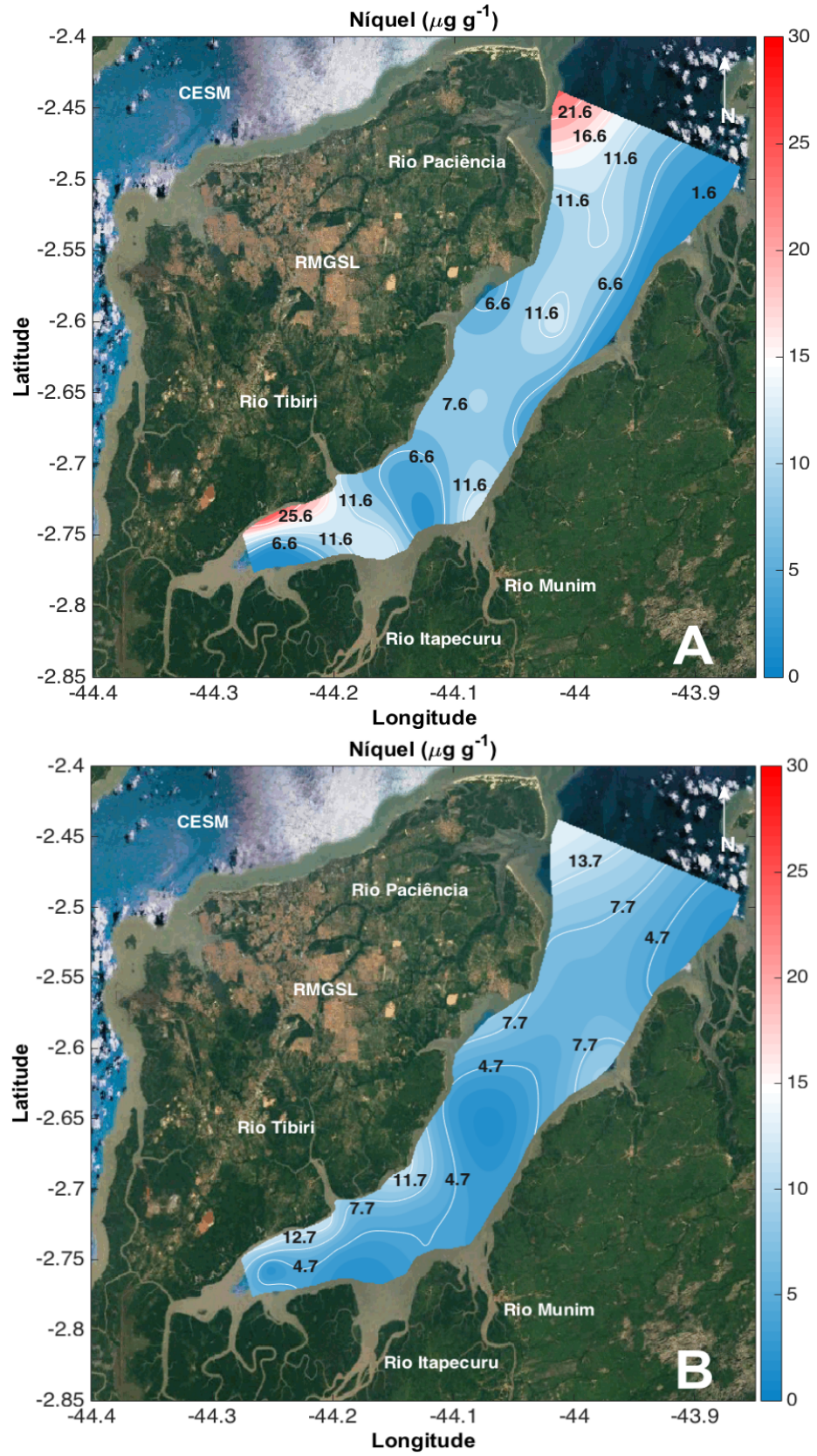


Figura 25. Distribuição horizontal do níquel ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o CEASJ. A- Chuva; B- Estiagem.

6.3.1 Fator de enriquecimento

A fim de avaliar as anomalias de metais-traço no sedimento do CEASJ, foi aplicado o fator de enriquecimento (FE). Como normalizador foi utilizado o alumínio, conforme especificado no item 5.7. Os valores de FE para os metais-traço no sedimento do CEASJ estão representados em boxplot na Figura 26 para os dois períodos sazonais estudados.

No geral, a qualidade do sedimento seguiu a seguinte ordem decrescente com suas respectivas médias para Complexo Estuarino Arraial/ São José: Pb (5,99) > Cr (1,28) > Zn (0,93) > Cu (0,91) > Mn (0,72) > Ni (0,63) > Fe (0,36) para o período chuvoso e Pb (3,76) > Fe (1,53) > Cr (0,94) > Mn (0,93) > Zn (0,80) > Ni (0,39) > Cu (0,37) durante o período seco. O Fe, Mn, Cr, Cu, Ni e Zn variaram de sem enriquecimento ($FE \leq 1$) a baixo enriquecimento ($1 \leq FE \leq 3$) nos dois períodos estudados. O Pb apresentou os maiores valores de FE nos períodos sazonais analisados, variando de baixo enriquecimento a enriquecimento moderado à grave ($1 \leq FE \leq 15$).

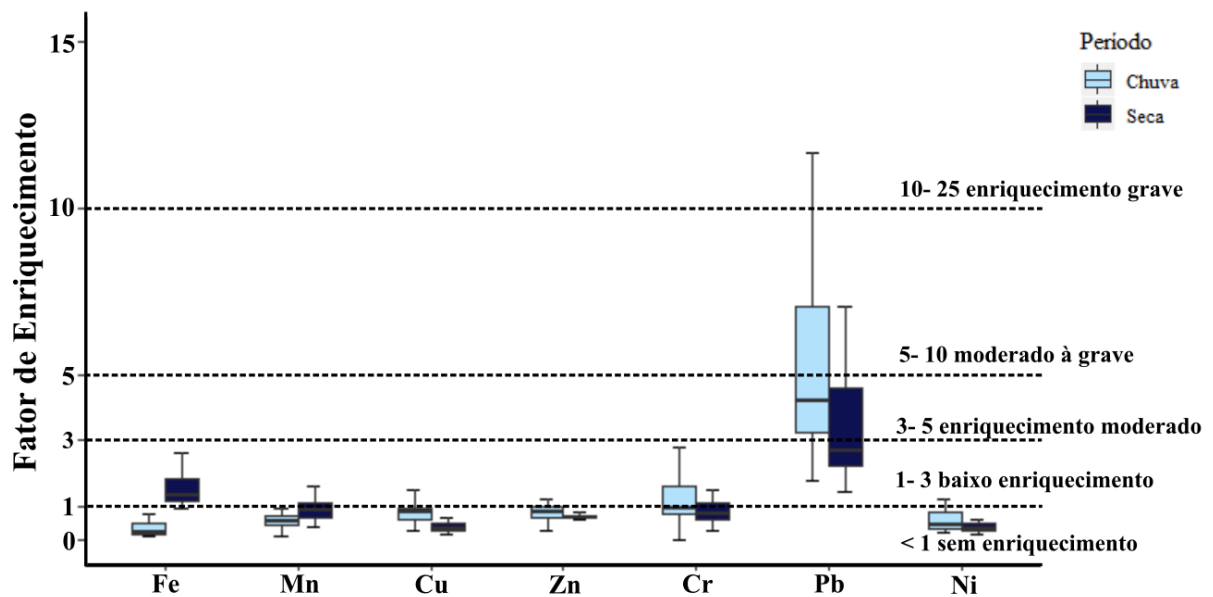


Figura 26. Boxplot do FE para o sedimento do CEASJ para o período chuvoso (azul-claro) e estiagem (azul-escuro).

7. DISCUSSÃO

7.1 Caracterização físico-química

A salinidade em sistemas estuarinos é controlada pela taxa de evaporação, pelo regime de precipitação característico da região e pela ação das marés (MITRA et al., 2018). Os valores de salinidade demonstraram marcante variação entre os períodos sazonais e os perfis analisados. As menores concentrações salinas durante o período chuvoso estão relacionadas com a descarga dos sistemas hídricos no CEASJ. Além disso, há um gradiente salino ao longo do sistema estuarino, com menores salinidades à montante, vinculados ao aporte da drenagem continental, e maiores salinidades nos perfis costeiros, devido à proximidade ao oceano adjacente. No período de estiagem, foram observadas águas mais salinas, influenciado pela redução do aporte continental e a maior ação da propagação da onda de maré estuário acima. As concentrações salinas obtidas nos estudos realizados por Asp et al., (2016), para o estuário do rio Umarajó (Pará- PA) e Azevedo et al., (2008), para o golfo maranhense (MA), corroboram com a sazonalidade encontrada no presente estudo, onde as menores concentrações de salinas foram no período chuvoso, influenciados pelo maior aporte da bacia de drenagem, e maiores durante a estiagem, por conta da redução da descarga hídrica.

A temperatura nos sistemas estuarinos é controlada pela insolação, umidade, ação das marés, fluxos fluviais e pelo regime climático característico da região (PILLAY; OLANIRAN, 2016). Para estuários localizados em baixas latitudes, como o CEASJ, a temperatura varia entre 26 e 30 °C ao longo do ano (SOUSA; CUNHA; NUNES, 2013). Para o presente estudo, os valores de temperatura estiveram dentro da faixa para ambientes estuarinos de baixa latitude.

O comportamento da temperatura foi semelhante ao da salinidade, com maiores valores no período chuvoso e menores na estiagem, assim como a presença de um gradiente térmico ao longo dos perfis no CEASJ. A amplitude térmica no período chuvoso foi de 1,49°C, onde as maiores temperaturas foram obtidas à montante do sistema estuarino. Os altos valores de temperatura à montante estão vinculados à maior contribuição fluvial, fato esse, enfatizado pelo gradiente térmico encontrado entre os perfis. Posteriormente, há um decréscimo contínuo ao aproximar-se do oceano adjacente. Todavia, na estiagem, a temperatura apresenta comportamento bem homogêneo por toda a extensão do CEASJ, com gradiente térmico de 0,44°C de montante à jusante. A homogeneidade térmica durante o período seco, está associada a redução dos fluxos fluviais, intensificando a entrada da maré estuário acima. As águas marinhas possuem menores valores de temperatura, fazendo com que haja redução da temperatura no CEASJ. Estudo realizado por Lefèvre et al., (2017), no Complexo Estuarino de São Marcos (MA), observou que as temperaturas mais elevadas foram durante o período

chuvoso, indicando maiores fluxos fluviais no sistema, enquanto isso, no período seco, houve a redução da temperatura, vinculadas à maior propagação da maré no estuário, corroborando com os dados do presente estudo.

O pH e o OD variaram de acordo com o ciclo hidrológico característico da região, com menores valores no período chuvoso e maiores na estiagem para ambos os parâmetros. Este comportamento está de acordo com outros estudos localizados para a área de estudo (CAVALCANTI et al., 2018; SILVA JÚNIOR et al., 2013).

Os menores valores de pH e OD à montante do CEASJ na estação chuvosa pode está vinculado à maior descarga hídrica dos rios presentes na região, somado à maior carga de MO durante esse período advindo de fontes continentais para CEASJ. De acordo com Lefèvre et al., (2017), as contribuições de COD na região do golfo maranhense foram maiores no período de máxima pluviosidade, indicando contribuições de compostos orgânicos da bacia de drenagem para o oceano adjacente. Segundo Corrêa et al., (2019), para o CESM, observou-se maiores contribuições de COD em relação ao COP devido à intensa atividade decompositora do material terrestre e pela característica retentora que o estuário apresenta. Além disso, as altas concentrações de MPS à montante do CEASJ sugere uma possível zona máxima de turbidez no local. Segundo Bianchi (2007), a ZMT é caracterizada pela convergência de material particulado em suspensão e elevada taxa de deposição. Ademais, esta região é rica em MO, o que gera intensa atividade biológica resultando no consumo de O₂ e produção de CO₂, fazendo com que haja diminuição do pH e OD.

Entretanto, no período de estiagem, foi observado o aumento do pH e do OD, além de uma homogeneidade nos perfis amostrados em relação à estação chuvosa. O aumento destes parâmetros durante este período está vinculado à redução da descarga hídrica no CEASJ, resultando na maior influência marinha no sistema estuarino, fato esse, comprovado pelos valores de salinidade e temperatura, indicando a intrusão de massa de água costeira no CEASJ. O mesmo comportamento foi constatado em estudo realizado por Pamplona et al., (2013) para o estuário do rio Quatipuru (PA).

O material particulado em suspensão dos sistemas estuarinos é influenciado pela geomorfologia, pedologia, cobertura vegetal, uso e ocupação do solo, fatores climáticos e produção biológica. Além disso, nos ambientes estuarinos, o MPS é alterado pela deposição dos sedimentos, tempo de residência, ação das marés, ressuspensão do sedimento de fundo e pela zona máxima de turbidez (ZMT) (MEDEIROS et al., 2011; UNCLES; STEPHENS; SMITH, 2002).

As altas concentrações de MPS obtidas no presente estudo corroboram com os valores encontrados para outros sistemas estuarinos influenciados por regimes de macromaré (ASP et al., 2016; CHEN et al., 2018; CORRÊA et al., 2019; PAMPLONA; PAES; NEPOMUCENO, 2013). Os valores de MPS variaram sazonalmente e apresentaram um gradiente continente-oceano ao longo do CEASJ, no qual as maiores concentrações foram encontradas à montante e junto ao fundo, havendo redução gradual em direção ao oceano adjacente. O mesmo comportamento foi demonstrando por Asp et al., (2018) para o estuário de Caeté (Pará- Brasil), ao qual os maiores valores também foram encontrados à montante e junto ao fundo. De acordo com os autores, as altas concentrações de MPS no fundo estão provavelmente relacionados a ação das marés em ressuspender o sedimento de fundo (ASP et al., 2018)

Durante o período chuvoso, pode-se observar que os maiores valores de MPS foram encontrados à montante do CEASJ, sugerindo provável presença da zona máxima de turbidez. Como dito anteriormente, a ZMT é caracterizada pela convergência de colóides e material particulado em suspensão nos sistemas estuarinos. Normalmente esse fenômeno ocorre em baixas salinidades, quando há mistura de águas fluviais e marinhas. A ZMT propicia a floculação, precipitação e deposição do MPS, fornecendo compostos orgânicos e inorgânicos para o compartimento sedimentar (DE SOUZA et al., 2016; HOBBIE, 2000; MACHADO, 2011; UNCLES; STEPHENS; SMITH, 2002).

Comparando-se os dois períodos estudados, foram observadas maiores concentrações de MPS durante o período de estiagem, podendo estar associado à redução da drenagem continental e a maior influência da componente marinha no CEASJ, ocasionando a ressuspensão do sedimento de fundo e da erosão das margens.

Para o período de mínima descarga fluvial, foi observado o mesmo comportamento, onde os maiores valores também foram encontrados nos perfis à montante do CEASJ. Neste caso, o mecanismo de retenção do MPS é em decorrência da redução dos fluxos fluviais, o que facilita a propagação da onda de maré estuário acima, causando a retenção de partículas em suspensão. Em estudo realizado por Santos (2018b), para o CEASJ (MA), observou-se que a intensificação da intrusão salina acaba por formar a retenção de partículas, denominado barramento hidráulico (BH). O barramento hidráulico é ocasionado pela maior densidade da água marinha, gerando a retenção líquida e de materiais conforme sugerido pelos altos valores de MPS à montante. O acúmulo de MPS nesta região implica na interrupção dos fluxos de sedimentos para a plataforma continental (SANTOS, 2018b). O mesmo mecanismo foi identificado por Corrêa et al., (2019) para o CESM (MA), no qual se identificou que durante o período de mínima descarga

fluvial a componente marinha adentra continente acima, causando a retenção dos sedimentos e do material em suspensão carreados pela drenagem continental.

A partir desta característica, o CEASJ possui mecanismos que induzem a retenção tanto do MPS como do sedimento, fornecendo condições que possibilitam a sedimentação dos compostos metálicos que estão associados ao sedimento. O MPS é classificado como fonte potencial de transporte de metais- traço para os sedimentos estuarinos, principalmente quando associado com a ZMT, conforme demonstrado por Li et al., (2013); Mitra et al., (2018); Monbet, (2004); Skrabal; Lieseke; Kieber, (2006); Thanh-Nho et al., (2018); Wong et al., (2018); Yamamoto et al., (2016). Além disso, deve-se destacar a importância do BH, funcionando como uma barreira geoquímica para o CEASJ.

7.2 Caracterização granulométrica

O presente estudo comparou os processos que atuam na dinâmica da distribuição do material sedimentar obtido no CEASJ com estuários localizados na região Norte e Nordeste do Brasil (Caeté, Umarajó, Taperaçu, baías de Marajó e Guajará – PA, e CESH, estuário do rio Anil- MA). Essa abordagem é interessante em decorrência das semelhanças encontradas entre esses ambientes, todos pertencem a Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia. Esses estuários são caracterizados por apresentar regime de macromáres, grandes florestas de manguezais, amplas planícies de maré mista, lamosa e bancos arenosos, e tem como principais agentes de modificação da dinâmica sedimentar as descargas fluviais e ação das marés (SOUZA- FILHO, 2005; TEIXEIRA; SOUZA- FILHO, 2009).

A fim de avaliar as condições hidrodinâmicas que regem o CEASJ, utilizou-se a classificação proposta por Pejrup (1988) como ferramenta para avaliar a hidrodinâmica local. A partir disso, observou-se que os pontos amostrais estiveram concentrados no grupo IV para os dois períodos sazonais estudados, sendo classificado como estuário regido por condições de hidrodinâmica muito alta. A mesma classificação foi utilizada para outros estuários brasileiros (baías de Marajó e Guajará- Pará e CESH e Estuário do rio Anil). Os autores constaram que a textura sedimentar mais representativa também foi arenosa, com classificação hidrodinâmica entre alta a muito alta (CORRÊA, 2005; OLIVEIRA et al., 2015; SANTOS, 2018a).

A distribuição da granulometria presente no CEASJ foi de acordo as características indicadas por Dalrymple; Choi, (2007) e Dalrymple; Zaitlin; Boyd, (1992) para estuários dominados por marés. O mesmo comportamento foi encontrado para o estuário de Taperaçu (Pará), Caeté (Pará) e CESH. Os autores determinaram a predominância de material arenoso

ao longo do estuário, onde, a distribuição dos sedimentos finos encontra-se restrita à montante (ASP et al., 2012, 2018; SANTOS, 2018a).

No caso do CEASJ, não foram observadas variações na textura granulométrica média para ambos os períodos estudados. Durante o período chuvoso, o material arenoso foi mais representativo, cerca de 85%, seguido pelos finos (15%). Para a estação de baixa pluviosidade, um discreto aumento de sedimentos finos foi constatado, cerca de 17%, onde a maior representatividade também foi de sedimentos arenosos, em torno de 83%. Ao comparar-se o presente estudo com os estuários de Umarajó e Caeté, o comportamento foi distinto. No geral, esses estuários apresentaram altos valores de sedimentos finos durante o período chuvoso, enquanto na estiagem houve redução significativa.

O estuário de Umarajó apresentou as seguintes proporções: 4% cascalho, 57% arenoso e 39% finos (período chuvoso) e 7% cascalho, 72% arenoso e 21% finos (período seco). No caso do estuário de Caeté, para a estação chuvosa, 70% foi da fração arenosa e 30% de finos. Contudo, para o período seco, houve redução significativa da fração $< 0,63 \mu\text{m}$ (9%) e aumento da arenosa (91%). É possível observar uma distinção quanto à proporção de sedimentos finos entre os períodos sazonais estudados para os estuários anteriormente citados e o CEASJ, onde há incremento de silte e argila durante o período chuvoso e redução na estiagem. Os autores relacionaram que os maiores valores de sedimentos finos durante a estação chuvosa está associada a soma dos seguintes fatores: contribuição da bacia de drenagem, a ação da ZMT, erosão dos manguezais e aporte da plataforma continental adjacente (ASP et al., 2012, 2016, 2018).

Segundo Asp et al., (2016, 2018), foram constatados altos valores de MPS durante o período chuvoso em relação à estiagem, com médias de 953 mg L^{-1} e 813 mg L^{-1} para o Caeté e Umarajó, respectivamente (ASP et al., 2016, 2018). Considerando a ZMT como mecanismo na retenção de partículas finas nos estuários, a mesma influi na agregação, floculação e deposição (BIANCHI, 2007). No caso de contribuições externas para os estuários anteriormente citados (Umarajó e Caeté), os altos valores de material particulado coincidem com a época de máxima vazão do rio Amazonas, sendo outra possível fonte de material particulado e, posteriormente, sedimentos para esses sistemas estuarinos (ASP et al., 2016, 2018).

Para o CEASJ, os dois períodos amostrais apresentaram baixa variabilidade nas proporções granulométrica, havendo mudanças apenas em sua distribuição. Neste caso, a capacidade de retenção que o estuário apresenta e a homogeneização influenciada pela alta hidrodinâmica são mecanismos capazes de influenciar na baixa variação das texturas

sedimentares presentes no ambiente. Ademais, ambos os períodos apresentaram maiores concentrações de sedimento finos à montante do estuário, havendo mudanças apenas quanto a sua distribuição. O mesmo comportamento foi constatado por Coutinho; Morais (1976), em estudo analisando a dinâmica sedimentar e do material em suspensão no CEASJ, observou-se que a deposição de sedimento finos ocorre, preferencialmente, à montante para os dois períodos sazonais.

Para o período chuvoso, pode-se considerar a zona similar a ZMT como principal elo de retenção de sedimento finos. Neste caso, utilizando o MPS como principal mecanismo de identificação da região semelhante a ZMT, pode-se indicar que a ressuspensão do sedimento de fundo pela ação das marés, diminuem a capacidade de deposição das partículas finas (ASP et al., 2012).

Durante o período de estiagem, o comportamento mostrou-se semelhante ao chuvoso, havendo mudanças na distribuição dos sedimentos finos. No caso, a redução dos fluxos fluviais, facilita a propagação da onda de maré estuário acima, causando erosão das margens e disponibilidade de sedimentos finos para o leito estuarino (COUTINHO; MORAIS, 1976). É importante destacar, que durante esse período houve retenção de partículas em suspensão no CEASJ. A partir disso, a retenção dessas partículas no sedimento, pode ser resultado da ação do barramento hidráulico proposto por Corrêa et al., (2019) e Santos, (2018b). A retenção encontra-se explícita, principalmente, nos perfis 3 e 4. O barramento hidráulico ocasiona a interrupção dos fluxos de sedimentos e material particulado para a plataforma continental, podendo vir a influenciar nos processos geoquímicos que atuam no sedimento.

7.3 Análise Estatística

A matriz de correlação de Pearson foi utilizada para avaliar as correlações estatística para os dois períodos sazonais estudados. As tabelas 12 e 13 indicam as correlações de Pearson existentes entre os metais, a MO, a textura sedimentar e os fatores hidroquímicos no CEASJ para o período chuvoso e estiagem, respectivamente.

É importante destacar a relação existente entre o material em suspensão e os metais analisados no presente estudo. Observou-se correlação entre o MPS e os metais (Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Ni e Pb) apenas durante o período chuvoso, podendo está associado a contribuições da bacia de drenagem. Além disso, os parâmetros hidroquímicos (oxigênio dissolvido, pH e salinidade) demonstraram correlação negativa com os metais durante essa estação, provavelmente em decorrência da ação da componente fluvial no CEASJ.

Contudo, para o período de estiagem, foram constatadas mudanças na correlação do OD com os metais- traço (Fe e Mn). Correlações positivas foram obtidas com os dois elementos mencionados anteriormente, associadas com a maior ação da componente marinha no estuário, propiciando a formação de oxi- hidróxidos. Corroborando com esse fato, a relação positiva entre a salinidade, o pH e o OD indicam ação da maré no estuário.

Para ambas as estações, observou-se que os oxi- hidróxidos de Al, Fe, Mn e a MO demonstraram capacidade de influenciar na dinâmica dos metais- traço, fato esse, constatado a partir das correlações com o Cu, Cr, Zn, Ni e o Pb. Diante deste fato, sugere-se que os oxi- hidróxidos e a MO possuem capacidade de adsorver os metais- traço, indicando prováveis contribuições naturais para o CEASJ. Todavia, as correlações entre o Cu, Cr, Zn, Ni e Pb, também indicam diferentes fontes de metais, não somente litogênica.

Além disso, o Al correlacionou-se com o Fe, Mn, a MO e os sedimento finos, indicando que provavelmente o elemento é de fonte litogênica. Corroborando com esta afirmação, é importante destacar a relação entre o Al e os sedimento finos, que indicam muito provavelmente a presença dos aluminossilicatos. Além disso, o Fe e o Mn estiveram vinculados a ambos, provavelmente estando adsorvidos ou na matriz mineral. Assim como o Al, a MO correlacionou-se aos sedimentos finos, indicando que este parâmetro esteve associado ao Al, Fe e Mn.

Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson para os metais, propriedades do sedimento (%MO, areia e finos) e características hidroquímicas durante o período chuvoso no CEASJ (n=24). Os valores significativos de r estão em negrito.

	Al	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Ni	Pb	MO	Finos	Areia	MPS	OD	pH	Sal.
Al	1	0,831**	0,739**	0,578**	0,431*	0,813**	0,346	0,364	0,776**	0,702**	-0,702**	0,511*	-0,582**	-0,373	-0,527*
Fe		1	0,742**	0,611**	0,380	0,784**	0,435*	0,616**	0,637**	0,669**	-0,669**	0,448*	-0,483*	-0,161	-0,334
Mn			1	0,545*	0,478*	0,790**	0,319	0,592*	0,768*	0,527*	-0,461*	0,637**	-0,599**	-0,411*	-0,565**
Cu				1	0,712**	0,809**	0,692**	0,592**	0,613**	0,405*	-0,405*	0,714**	-0,566**	-0,488*	-0,487*
Cr					1	0,712**	0,808**	0,695**	0,660*	0,145	-0,229	0,642**	-0,628**	-0,703**	-0,659**
Zn						1	0,621**	0,753**	0,786**	0,527*	-0,527*	0,678**	-0,611**	-0,496*	-0,569**
Ni							1	0,466*	0,579**	0,042	-0,087	0,574**	-0,434**	-0,480*	-0,417*
Pb								1	0,490*	0,020	-0,036	0,646**	-0,546**	-0,525*	-0,437*
MO									1	0,943**	-0,845**	0,726**	-0,655**	-0,550**	-0,609**
Finos										1	-1,000**	0,342	-0,354	-0,258	-0,431*
Areia											1	-0,342	0,354	0,258	0,431*
MPS												1	-0,731**	-0,624**	-0,594**
OD													1	0,778**	0,778**
pH														1	0,892**
Sal.															1

*correlação significativa para $p < 0,01$;

**correlação significativa para $p < 0,05$

Tabela 13. Matriz de correlação de Pearson para os metais, propriedades do sedimento (%MO, areia e finos) e características hidroquímicas durante o período de estiagem para CEASJ (n=24). Os valores significativos de r estão em negrito.

	Al	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Ni	Pb	MO	Finos	Areia	MPS	OD	pH	Sal.
Al	1	0,982**	0,739**	0,830**	0,664**	0,842**	0,666**	0,460*	0,604**	0,669**	-0,330	0,120	0,182	0,373	-0,170
Fe		1	0,742**	0,785**	0,629**	0,845**	0,649**	0,420*	0,630**	0,507**	-0,363	0,119	0,400**	0,342	-0,221
Mn			1	0,597**	0,523*	0,718**	0,599**	0,113	0,813**	0,663**	-0,505*	0,296	0,429**	0,351	0,038
Cu				1	0,808**	0,832**	0,792**	0,677**	0,507*	0,232	-0,231	0,015	0,065	-0,280	-0,096
Cr					1	0,771**	0,904**	0,589**	0,379*	0,044	-0,042	-0,073	0,027	-0,080	0,258
Zn						1	0,758**	0,567**	0,736**	0,470*	-0,469*	0,074	0,165	-0,208	-0,070
Ni							1	0,654**	0,427*	0,090	-0,089	-0,041	0,037	0,055	0,174
Pb								1	0,289	0,230	-0,230	-0,029	-0,147	-0,061	-0,008
MO									1	0,863**	-0,863**	0,240	-0,265	-0,627**	-0,545**
Finos										1	-1,000**	0,504*	-0,229	-0,601**	-0,570**
Areia											1	-0,504*	0,229	0,601**	0,570**
MPS												1	-0,488**	-0,518**	-0,476*
OD													1	0,737**	0,666**
pH														1	0,902**
Sal.															1

*correlação significativa para $p < 0,01$;

**correlação significativa para $p < 0,05$

7.4 Matéria orgânica no sedimento

No geral, as concentrações de MO no sedimento foram maiores à montante para ambos os períodos sazonais avaliados. Assim como a MO, os valores de MPS também foram elevados no local, devido à provável presença da ZMT e do barramento hidráulico, que reduz a dispersão da MO ao longo do estuário. Os maiores valores foram encontrados próximo à foz do RT, indicando provável aporte deste sistema hídrico para o CEASJ. Da Silva (2014), quantificou o teor de matéria orgânica no RT (MA) e encontrou valores variando entre 14,6 a 20,0%.

Apesar do CEASJ apresentar uma densa floresta de manguezais em seu entorno, as concentrações médias de MO durante os dois períodos sazonais foram baixas, provavelmente devido às características hidrodinâmicas da região e da atividade decompositora bacteriana. O diagrama de Pejrup (1988), demonstrou que o ambiente é regido por fortes condições hidrodinâmicas, ocasionando predominância de material sedimentar arenoso, assim como maior capacidade de ressuspensão dos sedimentos finos. Segundo Tyson (1995), as partículas finas possuem maior capacidade de adsorver a matéria orgânica do que os sedimentos arenosos. No caso, silte e argila podem agregar de duas a quatro vezes mais MO em comparação com a areia fina. O mesmo comportamento foi observado por Lima et al., (2017) para o estuário Furo da Laura (PA) e por Santos, (2018a) no CESM (MA), onde os teores de MO variaram de 4,2 a 10,7% e 0,61 a 3,62%, respectivamente.

Além disso, o tipo de MO e os processos que ocorrem no sedimento podem modificar as concentrações deste parâmetro. Segundo Serejo (2018), para determinada área de manguezal no CESM (MA), observou que a MO presente no sedimento é composta por uma mistura de fontes terrestres (manguezal) e, principalmente, marinha (fitoplâncton). Ligado a esse fato, o estudo de Corrêa et al., (2019), também para o CESM, indicou que o COD na água é principalmente oriundo dos manguezais, devido as altas taxas de decomposição da MO do ambiente. Portanto, apesar da densa floresta de manguezais contida no ambiente, a sua representação é baixa no sedimento do CEASJ, possivelmente devido à degradação da MO e das condições hidrodinâmicas locais.

7.5 Teores de metais no sedimento do CEASJ

A dinâmica dos metais- traço em sedimento estuarino é controlada por processos físicos, químicos e biológicos, podendo esse compartimento funcionar tanto como fonte como sumidouro de metais- traços (LEE; MONN; MOON, 2003; MAGESH; CHANDRASEKAR; VETHA ROY, 2011). Segundo Du Laing et al., (2009), a dessorção dos metais-traço do

sedimento para a água, é controlada pelo regime hidrológico, salinidade, conteúdo de carbono orgânico e presença do material particulado em suspensão. Baseado na mudança das características físico-químicas da água e na concentração de metais no sedimento do CEASJ, pode se supor que a sazonalidade da região atuou na dinâmica dos metais.

As altas concentrações obtidas no período chuvoso, indicam que durante essa estação, o sedimento atua como sumidouro de metais- traço, sendo possivelmente as partículas em suspensão a principal via de transporte dos metais o estuário (NASRABADI et al., 2016). O gradiente salino presente no CEASJ, propicia a formação de zona similar a ZMT à montante. A ZMT é formada em baixas salinidades, através do contato de águas fluviais e marinhas, onde há agregação de partículas e colóides, acarretando em floculação, precipitação e sedimentação (BIANCHI, 2007). A partir disso, a correlação existente entre os metais e as partículas em suspensão indicam que a ZMT impossibilita a dispersão do MPS ao longo do CEASJ, causando a transferência dos metais coluna de água para o sedimento através partículas em suspensão. Esta retenção pode promover a ciclagem contínua de metais entre o compartimento sedimentar e o MPS.

Todavia, na estação seca as menores concentrações mensuradas indicam que provavelmente o sedimento atua como fonte de metais para o CEASJ. A soma da maior influência da maré e redução dos insumos continentais, tem como consequência a ressuspensão do sedimento de fundo e maiores salinidade, resultando em condições favoráveis para dessorção. A redução dos fluxos fluviais e maior influência marinha, ocasiona o aumento de íons dissolvidos (Ca, Cl, K, Mg e SO₄), levando a sorção competitiva de cátions, o que facilita a dissolução dos elementos metálicos para a coluna de água (DE SOUZA et al., 2016). No caso da ressuspensão do sedimento de fundo, a baixa correlação entre os metais e o MPS nessa estação, expõe a possibilidade da liberação de metais-traços presentes no compartimento sedimentar para a coluna de água. A mesma tendência foi identificada nos estuários do rio São Paulo (Bahia- BA) e Jeneberang (Indonésia), o qual avaliou-se a concentração de elementos metálicos na coluna de água e sedimento em estuários tropicais com regimes sazonais semelhantes ao CEASJ. Os autores demonstraram que durante o período de máxima descarga fluvial, os sedimentos estuarinos possuem maior propensão em reter metais, enquanto na estiagem a liberação para a água é predominante (MILAZZO et al., 2014; NAJAMUDDIN et al., 2016).

A distribuição do Al ao longo do CEASJ é semelhante nos dois períodos sazonais estudados, com maiores à montante do sistema estuarino, seguido por uma redução gradual em

direção ao oceano adjacente. Entretanto, é possível notar o aumento das concentrações próximo a foz do RP, podendo ser resultado de um processo de deposição sedimentar.

Durante o período chuvoso, os maiores valores de Al à montante do CEASJ estão provavelmente associados a presença da ZMT, que induz a floculação e a sedimentação do material oriundo da bacia de drenagem para o estuário. A ZMT é formada quando há gradiente salino, encontro de água fluvial e marinha, propiciando a floculação, precipitação e deposição do Al ao sedimento (OLIVEIRA; MARINS, 2011; MACHADO, 2011). Segundo Bianchi (2007) e Li et al., (2013), o Al precipita com o aumento da salinidade, adsorvendo ao material particulado e à MO, contribuindo para o aumento do Al no sedimento. Os maiores valores à montante estão associados a contribuições dos sistemas fluviais que deságuam no CEASJ. A mesma tendência foi observada por Santos (2018a), para o CESH (MA) e o estuário do rio Anil (MA), onde os teores de Al foram maiores reduzindo com o aumento da salinidade, com valores entre 1,28 a 2,79% e 0,51 a 3,23%, respectivamente.

Os maiores valores de Al próximo à foz do RP, provavelmente são em decorrência do aporte fluvial deste sistema hídrico e da erosão dos afloramentos das formações Itapecuru e Barreiras. De acordo com Da Silva; Lima, (2018) e Da Silva; Silva, (2012), durante o período de máxima pluviosidade (estação chuvosa), as falésias da formação Barreiras e Itapecuru sofrem intenso processo de intemperismo e erosão, sendo uma fonte de Al para o CEASJ. A composição química de ambas é caracterizada pela presença de concreções aluminoferruginosa, com predominância mineralógica de hematita e illita (MENDES; TRUCKENBRODT, 2009; RODRIGUES et al., 1994).

Assim como no período de máxima pluviosidade, durante o período seco foi observada a retenção de Al nos perfis à montante. O acúmulo de Al é supostamente em decorrência do BH, que forma uma barreira geoquímica propiciando a floculação e sedimentação (SANTOS, 2018b). Além disso, os maiores valores de Al nas margens do CEASJ são provavelmente devido a ação das marés, que causam a erosão das margens.

Ao comparar-se os resultados obtidos no CEASJ e outros sistemas estuarinos brasileiros, constatou-se valores semelhantes ao encontrado no CEASJ, assim como a presença de um gradiente continente- oceano. Em estudos realizados por Milazzo et al., (2014), para o estuário do rio São Paulo (Bahia) e Nilin et al., (2013), para o estuário do rio Ceará (CE), observou-se valores variando entre 0,09 a 1,36% e 0,07 a 2,29%, respectivamente. A nível global, os teores Al no CEASJ foram semelhantes ao encontrado no estuário do rio Tamiraparani (Índia), variando entre 0,03 a 1,96%, porém foi duas vezes menor que as concentrações do estuário do rio Yellow (China), que variaram de 4,9 a 8,9%. Este último associado ao intenso intemperismo

característico da região (MAGESH; CHANDRASEKAR; VETHA ROY, 2011; WANG et al., 2017).

No geral, as concentrações de Fe obtidas no CEASJ foram abaixo do estipulado para a média global da crosta terrestre 4,7 % (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Ao comparar a distribuição do Fe ao longo do CEASJ para os dois períodos sazonais em estudo, pode-se constatar o mesmo comportamento aludido para o Mn. As maiores concentrações de Fe foram à montante, durante o período de estiagem em relação à estação chuvosa, com retenção nos perfis internos para os dois períodos. Todavia, significativas contribuições de Fe durante o período chuvoso foram observadas próximas à foz do RP.

A principal fonte de Ferro para o CEASJ é resultado dos processos de intemperismo e erosão das rochas presentes dos sistemas hídricos que deságuam no CEASJ. A presença de óxido de ferro foi reportada em afloramentos das formações Motuca, Grajaú, Codó, Itapecuru e Barreiras (CAPUTO, 1984; GONÇALVES; ROSSETTI; TRUCKENBRODT, 2006; JÚNIOR ABRANTES, 2013; JÚNIOR; NOGUEIRA, 2013). A partir desse cenário, deve-se ressaltar os altos valores de Fe próximos à foz do RP. Provavelmente, o Fe é originado dos processos de intemperismo e erosão das falésias das formações Itapecuru e Barreiras. De acordo com Da Silva; Lima, (2018) e Da Silva; Silva, (2012), a erosão dessas formações geológicas constituem importante fonte desse elemento para o CEASJ. É importante destacar que essas duas formações são compostas por concreções alumino- ferruginoso, sendo constituídos, sobretudo, por hematita (RODRIGUES et al., 1994).

As partículas em suspensão são importantes na ciclagem do Fe em sistemas estuarinos. Estudos indicam que a adsorção do Fe ao MPS é intensificada pelo aumento da salinidade, propiciando a floculação e deposição (APRILE; BOUVY, 2010; LI et al., 2017). Esse mecanismo é de extrema importância, visto que possui capacidade de modificar o compartimento geoquímico do Fe, transferindo esse elemento da água para o sedimento (FU et al., 2013). A partir disso, os maiores valores de Fe à montante provavelmente estão relacionados a entradas fluviais, onde o Fe esteve adsorvido ao MPS e influenciado pelo aumento da salinidade, com tendência a sedimentar. A área de acumulação desse elemento é a região similar onde há a ZMT, em que, os metais- traço são transferidos para o compartimento sedimentar. Costa-Böddeker et al., (2016) encontrou a mesma tendência nos estuários de Thi Vai e Can Gio (Vietnã), onde os autores observaram redução gradual de Fe em água e sedimento com a proximidade ao oceano adjacente, devido ao aumento da salinidade associado a floculação das partículas em suspensão.

Em relação ao período de estiagem, observou-se maiores concentrações de Fe em comparação ao período chuvoso. Outro fato observado, foram que as distribuições desse elemento estiveram limitadas à montante do CEASJ com ligeiras contribuições nas margens. Os maiores valores desse elemento durante a estação de menor pluviosidade, podem estar relacionados com o aumento do OD e pH. Segundo Zhang et al., (2014), ambientes estuarinos submetidos a condições alcalinas e óxidas produzem circunstâncias adequadas para a formação de oxi- hidróxidos de Fe, facilitando a adsorção e precipitação. Além disso, a atenuação da componente marinha no período seco causa dois processos importantes para o aumento do teor de Fe no CEASJ. O primeiro está associado à erosão das margens, promovendo o aumento das partículas finas ao longo do estuário. O segundo, associado à ação do barramento hidráulico, sendo outro fator preponderante na retenção do Fe durante o período de estiagem, gerando a retenção de partículas suspensas e sedimento no CEASJ (SANTOS, 2018b; ASP et al., 2016) .

A importância de adsorção dos oxi- hidróxidos de Fe foi demonstrada na correlação Pearson. Esse elemento apresentou grande capacidade em co- precipitar outros metais- traços, reduzindo a liberação de metais- traço para a coluna de água e retendo- os no compartimento sedimentar (DE SOUZA et al., 2016). Os oxi- hidróxidos de Fe revestem os argilominerais e/ ou constituem as partículas finas (SOUZA et al., 2016; WILLIAMS; BLOCK, 2015). A partir disso, as relações existentes entre o Fe, Al, Mn e os sedimentos finos (silte e argila), demonstram que provavelmente os oxi- hidróxidos de Fe foram co- precipitados aos aluminossilicatos e/ou constituem a composição mineralógica do sedimento. Outro fator de destaque é a relação existente entre a MO, o Fe e os sedimentos finos. O mesmo comportamento foi demonstrado por Wang et al., (2017) para a baía de Laizhou (China), em que, a MO apresentou capacidade no carreamento do Fe, influenciado por sua grande área superficial específica, além do Fe provavelmente estar presente nos grãos finos.

Comparando os teores de Fe encontrados para o CEASJ a outros sistemas estuarinos, em nível Maranhão, nacional e global, observou-se comportamentos distintos e valores equiparando-se ao mensurado para o presente estudo. Os teores de Fe determinados para o CESH (MA) foram semelhantes ao obtido para o CEASJ, variando de 0,46 a 4,03%. Todavia, os valores no CEASJ foram duas vezes inferiores à média no estuário do rio Anil (MA), estando entre 0,61 e 5,14%. Os dois estuários apresentaram gradiente continente- oceano, com as mesmas características retentoras (SANTOS, 2018a).

Considerando estuários localizados na costa brasileira, neste caso, estuários localizados na região Norte e Sudeste, constatou-se ações naturais e interferências antrópicas. Lima et al., (2017), para o estuário Furo da Laura (PA), os valores foram duas vezes acima ao estimado

para o CEASJ, variando entre 2,36 a 3,76%, estando vinculado a contribuições naturais devido ao intenso processo de intemperismo característico da região. Em estudos realizados para a baía de Araçá e estuário Santos- São Vicente, ambos em São Paulo (SP), os valores de Fe foram de 0,41 a 3,65% e 0,52 a 7,99%, respectivamente. As altas concentrações de Fe encontradas no estuário de Santos- São Vicente em comparação ao CEASJ, está vinculado a presença de um grande polo industrial, podendo ser resultado de resíduos advindos de siderúrgicas (HORTELLANI et al., 2008; KIM et al., 2018).

A nível global, os valores de Fe encontrados no CEASJ e comparados aos estuários localizados em países com recente desenvolvimento econômico, neste caso, China e Vietnã, observou-se que: foram duas vezes inferior ao estimado para o estuário Cochin (Índia), com teor médio de 3,17%; e também três vezes inferior ao estipulado para o estuário de Thi Vai (Vietnã), que apresentou média de 4,7%. Os dois estuários citados anteriormente, são caracterizados por abrigar grandes indústrias siderúrgicas e apresentar intensas atividades agropecuárias, contribuindo para o aumento desse elemento (COSTA-BÖDDEKER et al., 2016b; SALAS et al., 2017).

Comparando-se os dois períodos sazonais estudados, observou-se que as concentrações de Mn são semelhantes e apresentaram o mesmo comportamento. Os maiores valores foram encontrados à montante do CEASJ, seguido por uma redução em direção à zona costeira. Entretanto, é importante ressaltar que os valores de Mn à montante são maiores durante o período seco. O aumento dos teores de Mn, estão provavelmente associados com a presença da ZMT e do BH, que induzem a floculação e deposição dos sedimentos.

Apesar dos baixos teores de MO no CEASJ, este parâmetro foi capaz de influenciar na adsorção do Mn, retendo-o no compartimento sedimentar. Provavelmente, durante o período chuvoso, a associação existente entre os oxi- hidróxidos de Mn, Al, Fe, sedimentos finos e MPS, indicam que este elemento é supostamente oriundo da bacia de drenagem, ao qual esteve adsorvido aos aluminossilicatos em suspensão e devido à presença da ZMT, induziu a floculação e deposição no sedimento, onde a MO foi capaz de adsorver junto ao sedimento (HERMANS et al., 2019; WANG et al., 2012). A presença do Mn já era esperada no CEASJ, visto que a sua presença foi reportada em afloramentos das formações Motuca, Grajaú, Codó e Itapecuru, podendo ser resultado do intemperismo dos óxidos de Mn (GONÇALVES; ROSSETTI; TRUCKENBRODT, 2006; JÚNIOR ABRANTES, 2013; MENDES; TRUCKENBRODT, 2009). É importante destacar a interação do Mn, Fe e Al, onde observou-se associação tanto no período chuvoso quanto na estiagem. Esse processo, se deve ao fato dos oxi- hidróxidos de Mn e o Fe estarem adsorvidos às partículas finas ou constituir as partículas

finas sedimentares (PAULA- FILHO et al., 2015). A relação existente entre o Mn, Fe e Al indica origem geogênica, oriundos do continente e liberados pelos processos intempéricos.

Outro fator que é possível observar comparando-se os dois períodos amostrais dos pontos localizados à montante do estuário, é a maior concentração de Mn nesta região durante o período de estiagem. A dinâmica do Mn nos estuários é afetada pela textura do sedimento, teor de Fe e MO, além das condições físico-químicas da água (BIANCHI, 2007). No caso das condições da água, o estado redox modifica a mobilidade do Mn, onde em caso de ambiente oxidante, este elemento é encontrado co- precipitado ao sedimento, em contrapartida, caso o ambiente seja redutor, há a solubilização do Mn (AZIZ; SMITH, 1992). Para o CEASJ, a correlação de Pearson demonstrou a associação dos oxi- hidróxidos de Mn com a MO durante os dois períodos sazonais avaliados, sendo um importante mecanismo no carreamento desse elemento, retendo-o no sedimento. A mesma tendência foi demonstrada no estuário do rio Hugli (Índia), no qual a MO atuou como importante carreador do Mn para o sedimento (CHATTERJEE et al., 2007).

A partir disso, pode-se supor que os maiores valores de Mn à montante do CEASJ na estação seca, são provavelmente em decorrência de dois processos: o primeiro influenciado pela atenuação da componente marinha no CEASJ durante o período seco, resultando na erosão das margens, disponibilizando maiores concentrações de sedimentos finos e, conseqüentemente, maior quantidade de Mn ao longo do sistema estuarino. O segundo, vinculado a mudanças das características físico- químicas da água, ao qual o aumento do OD e pH ao longo de toda a extensão do CEASJ, condicionam características oxidantes e, conseqüentemente, maior propensão a precipitação e adsorção dos metais- traço (MADISON et al., 2013; WONG et al., 2018).

Comparando-se as concentrações de Mn encontrados no CEASJ com outros sistemas estuarinos brasileiros, foi notado valores equiparando-se ao do presente estudo, além de casos com altas concentrações no sedimento. Em estudo realizado por Santos, (2018a), para o CESM (MA) e estuário do rio Anil (MA), observou-se que o Mn variou de 89,40 a 285,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 111,10 a 501,25 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Ademais, é importante enfatizar comportamentos semelhantes entre o CEASJ e o estuário do rio Anil, pois ambos indicaram que o principal carreador geoquímico do Mn é a MO, com maiores concentrações foram encontrados à montante, reduzindo gradualmente em direção à zona costeira.

Elevados valores de Mn foram apurados no delta do Parnaíba (Piauí- PI) e no Complexo estuarino de Paranaguá (PR), em que, o Mn variou de 145,0 a 1.356 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 232,1 a 595,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, nesta ordem (PAULA- FILHO et al., 2015; MACHADO, 2011). Os altos teores de Mn

encontrados nos dois ambientes encontram-se de duas a quatro vezes acima do medido no CEASJ, estando relacionados com a intensa atividade antrópica desses ambientes (atividade portuária, indústrias de curtume e esgoto doméstico). A nível global, os teores de Mn no CEASJ foram também de duas vezes a quatro vezes menores ao encontrado em estuário na Península Ibérica (Espanha- Portugal) e no estuário do rio Uppanar (Índia), com valores variando de 48 a 560 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 350 a 1.242 $\mu\text{g g}^{-1}$, na devida ordem. Os estuários citados anteriormente possuem grande heterogeneidade de insumos antrópicas, destacando: indústrias químicas, petroquímicas (produção de plásticos) e têxtil (BARRIO-PARRA et al., 2018; GOPAL et al., 2018).

No geral, o cobre apresentou o mesmo comportamento que os metais citados anteriormente, estando concentrado à montante do CEASJ e próximo à foz do RP na estação chuvosa. Porém, na estação seca, a distribuição de Cu esteve limitada à montante no sistema estuarino e nas margens. Considerando os valores proposto por Salomons; Förstner, (1984), as concentrações ao longo de toda a extensão do CEASJ nos dois períodos sazonais, demonstram ser menores que a média global da crosta terrestre (45 $\mu\text{g g}^{-1}$).

O Cu contido no ambiente, é provavelmente oriundo das bacias de drenagem que deságuam CEASJ, sendo carregado pelo MPS. Além disso, pode-se sugerir que durante o período de máxima descarga fluvial, a adsorção ao MPS somado ao aumento do gradiente salino, ocasiona a formação da ZMT. A presença da ZMT induz o aumento das concentrações deste elemento junto ao sedimento, através da floculação e deposição (MONBET, 2004; WONG et al., 2018). Entretanto, é importante destacar o incremento de Cu próximo à foz do RP, assim como observado para o todos os metais. Os maiores teores de Cu nesta região são possivelmente resultado do aporte fluvial do RP e da erosão dos afloramentos das formações geológicas ali presentes (DA SILVA; LIMA, 2018; DA SILVA; SILVA, 2012).

Considerando os mecanismos carreamento geoquímico do Cu, observa-se que para o CEASJ o mesmo esteve associado, principalmente, aos oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn e, posteriormente, a MO nos dois períodos sazonais. O processo é semelhante a outros sistemas estuarinos (Delta do Parnaíba- PI e estuários do rio São Paulo- BA e Pearl- China), que indicaram que o principal mecanismo de carreamento do Cu são o Al, Fe, Mn e a MO (PAULA-FILHO et al., 2015; MILAZZO et al., 2014; ZHAO et al., 2017). Esse mecanismo pode estar relacionado com a alta hidrodinâmica característica da região, que condiciona baixos teores de MO e sedimentos finos. Além disso, a capacidade de adsorver aos oxi-hidróxidos está associada às fontes naturais desse elemento para o CEASJ, neste caso, da matriz mineralógica da região (GOPAL et al., 2018; LIMA et al., 2017).

Comparando-se as concentrações de Cu a nível regional (Maranhão), Brasil e global, observou-se concentrações semelhantes e distintas deste elemento no CEASJ. A nível regional (MA), os teores de Cu no sedimento do CEASJ foram semelhantes aos encontrados no CESM, estuário do rio Tibiri e Bacanga, que variaram de 1,93 a 6,66 $\mu\text{g g}^{-1}$, 6,0 a 11,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,66 a 13,82 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Todavia, os valores de Cu encontrados no presente estudo foram inferiores ao estabelecido para os estuários do rio Anil, estando entre 1,98 a 48,91 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo um ambiente caracterizado por intensa atividade antrópica (DA SILVA et al., 2015; SANTOS, 2018a; SOUSA; SILVA, 2014). Levando em conta outros sistemas estuarinos brasileiros, observou-se que: são duas vezes superiores ao Jundiaí- Potengi (RN), com variação de 0,29 a 7,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, semelhante à baía de Araçá (SP), onde as concentrações de cobre foram entre 1,41 a 11,72 $\mu\text{g g}^{-1}$, e duas vezes menor ao estabelecido para o estuário do rio Ceará (CE), que variou de 0,63 a 35,38 $\mu\text{g g}^{-1}$ (KIM et al., 2018; NILIN et al., 2013; SOUZA et al., 2016). A nível global, os teores de Cu no sedimento do CEASJ foram três a nove vezes menor que a baía de Qinzhou (China) e o estuário Cochin (Índia), estando entre 1,89 a 43,45 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,35 a 146,60 $\mu\text{g g}^{-1}$, nesta ordem. Os dois ambientes estuarinos citados anteriormente são caracterizados por receber grandes cargas de esgoto industrial e doméstico ao longo do estuário (GU et al., 2015; SALAS et al., 2017)

Assim como os metais citados anteriormente, o zinco apresentou decréscimo de montante à jusante nos dois períodos sazonais. Entretanto, é importante ratificar, assim como para os outros metais- traço, o incremento de Zn próximo à foz no RP durante a estação chuvosa, sendo provavelmente em decorrência do intemperismo das formações geológicas. Durante o período seco, é importante destacar o barramento hidráulico na retenção desse elemento, funcionando como uma barreira geoquímica.

Os maiores teores de Zn durante o período chuvoso podem estar relacionados aos aportes fluviais das bacias de drenagem que deságuam no CEASJ, pois o mesmo apresentou correlação com o MPS durante essa estação. Portanto, pressupõe-se que este elemento esteve adsorvido ao material em suspensão advindo do aporte continental e com o aumento do gradiente salino (presença da ZMT), a maior propensão em flocular e precipitar. O Zn quando inserido em ambientes com altas concentrações de material em suspensão, adsorvem ao MPS, promovendo a floculação e precipitação das partículas suspensas nos sistemas estuarinos com o aumento da salinidade (BIANCHI, 2007; COSTA; CASARTELLI; WALLNER- KERSANACH, 2013).

No geral, as concentrações médias de Zn obtidas no presente estudo estão abaixo do valor de *background* geoquímico dos folhelhos sedimentares proposto por Salomons; Förstner, (1984), cerca 95 $\mu\text{g g}^{-1}$. Apenas um ponto (23) apresentou concentrações acima do estipulado

pelos autores. Neste caso, provavelmente há possíveis contribuições antrópicas para o CEASJ, visto que se constatou altas correlações com o Cu, Ni, Cr e Pb. De acordo com Costa et al., (2013), para o estuário da Lagoa dos Patos (RS), identificou que a correlação existente entre o Cu e o Zn indicam contribuições de tintas anti- incrustantes usadas em embarcações. Nesse mesmo seguimento, Zhao et al., (2017) identificou que a associação do Zn com o Cr: Cu, para o estuário do rio Pearl (China), é resultado de rejeitos das indústrias de galvanoplastia. Considerando os aportes antropogênicos de Zn para o CEASJ, destacam-se: atividades agrícolas, a deficiência do saneamento básico na região, as atividades de metalurgia e o uso de tintas anti- incrustantes em embarcações, podendo ser as principais fontes desse elemento (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016).

A participação da MO no carreamento do Zn foi observada em ambos os períodos, assim como observado para os outros elementos. Segundo Skrabal et al., (2006), a MO e os oxi hidróxidos de Al, Fe e Mn são importante na adsorção do Zn no sedimento, através da adsorção. Essa relação também foi demonstrada pelas análises estatística aplicada, onde o zinco apresentou correlação ao oxi- hidróxido de Fe durante o período chuvoso, enquanto na estação seca adsorvido ao Al e Fe, indicando co- precipitação a esses metais- traços. A correlação entre o Zn e esses elementos indaga pressupor que há contribuições naturais para o CEASJ, originado do intemperismo da geologia local (GOPAL et al., 2018; ZHAO et al., 2017). Considerando prováveis contribuições naturais, deve-se considerar a presença de esfarelita (ZnS) na formação Codó, em que, os processos de intemperismo e erosão são potenciais fontes desse elemento para os sistemas fluviais que deságuam no CEASJ (BANDEIRA, 2013).

Confrontando os resultados de Zn obtidos no CEASJ a outros sistemas estuarinos brasileiros, constatou-se diferentes comportamentos. Em estudos realizados no estuário do Bacanga (MA) e estuário do rio Anil (MA), o zinco variou entre 13,65 a 94,49 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 16,05 a 354,22 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Comparando as concentrações médias dos dois sistemas estuarinos citados anteriormente ao CEASJ, verifica-se que ambos superaram em até quatro vezes o encontrado no presente estudo. Os autores indicaram o despejo de esgoto doméstico *in natura* para esses ambientes, contribuindo para o incremento desse elemento no sedimento (DA SILVA et al., 2015; SANTOS, 2018a). Todavia, os teores de Zn mensurados nos estuários do rio Tibiri (MA), CESH (MA) e Delta do Parnaíba (PI) são inferiores ao CEASJ, variando de 22,0 a 60,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, 10,50 a 31,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 2,6 a 31,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, nesta ordem (PAULA- FILHO et al., 2015; SOUSA; SILVA, 2014). Em nível global, a abordagem torna-se mais interessante quando é considerado os níveis de zinco de dois países emergentes, no caso, Brasil e Índia. Em estudo realizado por Chakraborty et al., (2012), para o estuário de Kalingapatnam,

Vishakhapatnam e Goutami Godavari, as concentrações médias de zinco ultrapassam em até vinte vezes o valor mensurado no CEASJ. Esses estuários são caracterizados por abranger um grande polo industrial (petróleo, aço e fertilizantes) e grande contingente populacional.

A distribuição do cromo foi semelhante aos metais citados anteriormente. As maiores concentrações de Cr no período chuvoso e estiagem foram obtidas à montante do CEASJ, devido a ação da ZMT e do BH. Contudo, constatou-se que há contribuições próximas a foz do RP nos dois períodos, sendo influenciado por efeitos naturais e antrópicos.

As diferentes concentrações obtidas nos períodos amostrados demonstram a influência dos fluxos fluviais no CEASJ. O mesmo comportamento foi constatado por Milazzo et al., (2014), para o estuário do rio São Paulo (BA) e Pazos-Capeáns et al., (2010), para o estuário Arousa (Espanha), onde os maiores valores foram nas estações de máxima descarga fluvial.

Quanto à presença de um gradiente continente- oceano do Cr, a mesma tendência foi observada por Chen et al., (2017), para o estuário do rio Yangtzé (China), onde os maiores valores foram à montante do estuário diminuindo em direção ao oceano adjacente. Provavelmente, os maiores valores à montante do CEASJ na estação chuvosa refletem a presença da zona similar a ZMT. A análise de correlação para o CEASJ observou que o Cr esteve adsorvido ao MPS. A capacidade do MPS em adsorver o Cr foi reportada em outros estuários, em que, somado ao aumento da salinidade induz a floculação das partículas e transferência desse elemento para o sedimento, modificando o compartimento geoquímico do elemento (SAPUTRO et al., 2014; THANH-NHO et al., 2018).

No caso das contribuições próximas à foz do RP, possivelmente há influência da erosão das formações geológicas e/ou do escoamento do sistema estuarino que deságua no CEASJ. A capacidade de adsorção dos oxi- hidróxidos de Al, Fe e Mn ao Cr, foi demonstrada em outros sistemas estuarinos: baía de Jade (Alemanha), baía de Guajará (Brasil- Pará) e estuário Cochin (Índia) (BECK et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2015; SALAS et al., 2017). Os autores estabelecem que essa associação indica prováveis contribuições naturais para os estuários, vinculado ao intemperismo das rochas. A presença de óxidos de cromo foi relatada por Mendes et al., (2009) em sedimentos da formação Itapecuru, estando associado aos minerais de granada. Além disso, Lima et al., (2017) indicou o mesmo processo para o estuário Furo da Laura (PA), onde a principal fonte de Cr para o estuário é resultante do intemperismo da formação barreiras. Corroborando com essa suposição, Da Silva; Lima, (2018) demonstrou haver intenso processo de intemperismo e erosão das falésias durante o período chuvoso, que são compostos pelas formações geológica citadas anteriormente, sendo fonte de Cr para o CEASJ.

Entretanto, é possível constatar possíveis contribuições antrópicas para o CEASJ devido a similaridades estabelecidas pelo Cr com outros metais, neste caso: Zn, Ni, Pb e Cu. Considerando as potenciais fontes de cromo para o CEASJ deve-se destacar: atividade metalúrgicas (galvanoplastia, soldagens, produção de ligas), uso em defensivos agrícolas e fertilizantes, tintas e esgoto doméstico (CAMPOS, 2009; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016; OLIVEIRA et al., 2012).

Os teores de Cr mensurados no sedimento do CEASJ foram semelhantes ao mensurado para a CEM (MA) e o RT (MA), com valores variando de 16,25 a 34,82 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 5,8 a 13,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Em contrapartida, o Cr medido no sedimento do CEASJ foi duas vezes menor ao encontrado nos estuários do rio Anil e Bacanga, ambos no MA, variando de 22,11 a 67,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 27,1 a 93,45 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os estuários citados anteriormente são caracterizados por receber altas cargas de esgoto doméstico, causando redução da qualidade dos sedimentos estuarinos (DA SILVA et al., 2015; SANTOS, 2018a; SOUSA; SILVA, 2014).

Considerando outros sistemas estuarinos ao longo da costa brasileira (região Norte, Nordeste e Sudeste), a abordagem torna-se interessante devido aos efeitos antrópicos causados a esses ambientes. Em estudo realizado por Paula-Filho et al., (2015) e Kim et al., (2018), para o Delta do Parnaíba (PI) e Baía de Araçá (SP), ambos observaram valores médios de Cr duas vezes inferiores ao CEASJ, variando entre 1,5 a 38 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,27 a 14,70 $\mu\text{g g}^{-1}$, nesta ordem. Contudo, ao comparar-se as concentrações obtidas no presente estudo à baía de Guajará (PA) e estuário do rio Ceará (CE), a variação do cromo no sedimento foi entre 13,0 a 29,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 5,12 a 76,06 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os autores relataram que os elevados valores de Cr estão relacionados com contribuições de esgoto doméstico dos municípios próximos a esses sistemas hídricos (NILIN et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2015).

Em nível global, os valores de Cr no CEASJ foram inferiores ao estabelecido para outros estuários com grandes áreas industrializadas. O CEASJ apresentou valores médios duas vezes inferiores ao encontrado nos estuários do rio Yangtzé (China), Uppanar (Índia) e estuário Arousa (Espanha), nos quais as médias foram de 60,8 $\mu\text{g g}^{-1}$, 41,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 35 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A distinção entre os ambientes está vinculada às atividades antrópicas que ocorrem nessas regiões (esgoto doméstico, atividades agrícolas e polos industriais), resultando em grande carga de metais para o sedimento (CHEN et al., 2017; GOPAL et al., 2018; PAZOS-CAPEÁNS et al., 2010).

Assim como referido para os outros metais, as maiores concentrações de Pb foram à montante do CEASJ nas duas estações amostrais, seguido por uma redução em direção ao oceano adjacente. Os maiores valores de Pb durante o período chuvoso, estão relacionados às

contribuições dos sistemas hídricos que deságuam na região. Todavia, elevados valores de Pb foram encontrados próximo à foz do RP. O incremento de Pb nessa região pode ser resultado de dois processos distintos: a erosão das formações geológicas e contribuições de ações antrópicas para o estuário.

A correlação existente entre o Pb e o MPS, pode indicar adsorção do metal ao sedimento. Provavelmente o Pb esteve adsorvido ao MPS e devido a presença da zona similar à ZMT, resultou em deposição desse material. Feng et al., (2017) avaliou o coeficiente de partição do Pb nas interações água- MPS e água- sedimento dos metais- traço, em períodos de máxima e mínima descarga fluvial para o estuário do rio Yangtzé (China). Observou-se que os maiores valores de Pb foram obtidos no período de máxima influência fluvial, onde o material em suspensão foi principal mecanismos de transporte do Pb para o estuário.

Analisando os principais processos de carreamento do Pb no CEASJ nos dois períodos sazonais, constatou-se pequenas distinções quanto ao seu comportamento. A ferramenta estatística aplicada, demonstrou que durante a estação chuvosa, o Pb esteve co- precipitado com os oxi- hidróxidos de Fe e Mn, enquanto na estiagem adsorvido aos oxi- hidróxidos de Al e Fe. O Fe e o Mn têm a capacidade de controlar a distribuição dos metais nos sistemas estuarinos, atuando como um retentor de outros metais, indicando ambientes com grande taxa de intemperismo (SALAS et al., 2017). Dentro desse contexto, deve-se considerar contribuições naturais para o CEASJ, mais especificamente da formação Codó, onde há a presença do mineral de galena, composto principalmente por sulfeto de chumbo (PbS). Somado ao processo de intemperismo, os mesmos podem ter como destino final o CEASJ (BANDEIRA, 2013). A relação do Pb com os oxi- hidróxidos sugere prováveis fontes naturais para o CEASJ, conforme encontrado nos estuários de Espíritu Santo (Porto Rico) e Jundiáí- Potengi (Brasil- RN). Os autores relataram a capacidade do Fe e Mn em adsorver o Pb no compartimento sedimentar, funcionando como um carreador geoquímico para os ambientes estuarinos. Esses elementos revestem os minerais argilosos presente no sedimento, sendo indícios de contribuições naturais (SOUZA et al., 2016; WILLIAMS; BLOCK, 2015).

É importante destacar que o Pb apresentou comportamento distinto dos outros metais, pois não exibiu correlação com a MO durante o período de estiagem. Esse mesmo processo foi demonstrado por Chakraborty et al., (2016), em estudo avaliando a influência dos tipos de MO e a capacidade de formar complexos orgânicos com metais- traço para o estuário de Vembanad (Índia). Os autores relataram que o estado iônico do Pb foi o responsável por não ser complexado com a MO. Provavelmente, a maior correlação do Pb com os oxi- hidróxidos de

Fe/ Mn é devido à co- precipitação do Pb^{+2} ao Fe^{+3} , resultando em uma maior força de ligação entre esses elementos.

Contudo, o Pb também pode ser oriundo de atividades humanas, pois apresentou correlações com outros metais (cobre, cromo, zinco e níquel). As potenciais fontes de chumbo de atividades antrópicas advindos das bacias de drenagem que deságuam no CEASJ, são: resíduos de mineração, aditivos de combustíveis fósseis (para aeronaves), resíduos de lixões (encontrado tanto no RP como no RT) e atividades agrícolas (OLIVEIRA et al., 2012; RIBEIRO et al., 2013). Em estudo realizado por Pinheiro et al., (2018), avaliando a presença de metais- traço em solo nas imediações do RP, o teor de Pb mensurado foi de $239,10 \mu g g^{-1}$. Os autores vincularam as altas concentrações no solo a atividades humanas, em que, a presença de lixão próximo a região é uma importante fonte para o RP. Corroborando com os altos teores de Pb encontrado no solo próximo ao RP, os resultados propostos por Carvalho (2014) também apresentam altas concentrações desse elemento no sedimento do RP. O autor analisou o sedimento durante o período seco realizando extrações sequenciais, e constatou elevados valores desse elemento ($46,43 \mu g g^{-1}$), estando principalmente nas formas trocável e associados com os oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

As concentrações de Pb no CEASJ foram superiores ao encontrado na CESH e no estuário do rio Anil (MA), regiões com atividades portuárias e receptoras de grandes cargas de esgoto doméstico, onde os valores variaram de 14,92 a 26,51 e 13,84 a $53,84 \mu g g^{-1}$ (SANTOS, 2018a). Todavia, os teores médios de Pb do presente estudo foram duas vezes inferiores ao mensurado no estuário do Bacanga, também localizado no Maranhão e caracterizado por intensa antropização, com concentração média de $62,6 \mu g g^{-1}$ e variando de 25,4 a $94,8 \mu g g^{-1}$ (DA SILVA et al., 2015).

Comparando os valores de Pb encontrado no CEASJ com outros sistemas estuarinos localizados nas regiões Norte (baía de Guajará), Nordeste (Delta do Parnaíba) e Sudeste (estuário Santos- São Vicente) do Brasil, observou-se comportamentos distintos. As concentrações de Pb no CEASJ foram superiores ao estimado para a baía de Guajará (PA) e Delta do Parnaíba (PI), variando entre 17,1 a 32,4 e 1,3 a $28,0 \mu g g^{-1}$. Contudo, foram inferiores ao estimado por Hortellani et al., (2008), estuário Santos- São Vicente (SP), onde o chumbo variou de 2,0 a $204,8 \mu g g^{-1}$. As altas concentrações obtidas pelos autores estão relacionadas ao grande polo industrial presente nas adjacências.

Avaliando os níveis de Pb encontrados no CEASJ e comparando com outros estuários a nível global, a avaliação torna-se mais interessante. As concentrações de chumbo mensuradas no presente estudo inferiores ao estipulado por Ramessur, (2004), examinando seis estuários

nas Ilha Maurício para avaliar o impacto de atividades petroquímicas na região, observou-se valores médios entre 19,2 e 55 $\mu\text{g g}^{-1}$. Além disso, foram cerca de três a trezes vezes inferiores ao determinado por Chakraborty; Babu; Sarma, (2012). Os autores realizaram especiação do Pb em cinco estuários ao longo da costa indiana e obtiveram concentrações médias entre 147,1 a 424 $\mu\text{g g}^{-1}$. Esses estuários são caracterizados por abranger um variado polo industrial (petroquímica, aço, gás natural), portos, atividade agropecuária e grande densidade demográfica.

No geral, os teores de Ni obtidos no CEASJ durante os dois períodos amostrais foram abaixo de 68 $\mu\text{g g}^{-1}$, valor estimado por Salomons; Förstner, (1984) como *background* geoquímico de Ni nos folhelhos sedimentares.

A distribuição do Ni ao longo do CEASJ foi semelhante aos outros metais já mencionados, com maiores valores à montante e próximo à foz do RP. A retenção à montante está vinculada a suposta presença da ZMT, enquanto que à jusante pode estar associada à contribuições tanto da erosão das falésias quanto do RP. Durante o período de estiagem, os menores valores estão sujeitos à redução das descargas fluviais. Porém, há contribuições de Ni nas margens e à montante, sendo resultado da maior ação das marés e do barramento hidráulico.

O Ni apresenta comportamento não conservativo, ou seja, sofre remoção ou adição durante a mistura de águas fluviais e marinhas. Neste caso, com o aumento dos sais dissolvidos há redução da sua concentração devido aos processos de adsorção e, posteriormente, precipitação e deposição. Somado a isso, outro fator preponderante no transporte em estuários, é a capacidade de adsorver ao MPS. O aumento da salinidade gera maior ação das forças de atração entre os íons, condicionando agregação de partículas e colóides, resultando em floculação e sedimentação (BECK et al., 2013; BIANCHI, 2007; OLIVEIRA; MARINS, 2011; SHULKIN et al., 2018). A partir disso, a correlação existente entre o Ni e o MPS apenas durante o período de máxima descarga fluvial, indica que provavelmente esse elemento é transportado pelos sistemas fluviais para o CEASJ adsorvido às partículas em suspensão e retidos no compartimento sedimentar.

Considerando os mecanismos de ligação do Ni no sedimento, o elemento esteve coprecipitado, principalmente, aos oxi- hidróxido Fe durante o período chuvoso, enquanto na estiagem esteve adsorvido ao Al, Fe e Mn, além de estar associado à MO. É importante destacar que a MO foi capaz de adsorver a maior parte dos elementos metálicos em ambos os períodos. Os mesmos mecanismos de carreamento foram encontrados por outros autores, onde o Ni esteve adsorvido aos oxi- hidróxido de Fe, sendo indício de contribuições naturais desse elemento para os sistemas estuarinos (LIMA et al., 2017; MAGESH; CHANDRASEKAR;

VETHA ROY, 2011; MILAZZO et al., 2014). Todavia, as associações do Ni com outros elementos, no caso cromo e cobre, indicam possíveis contribuições antrópicas para o sistema estuarino. Levando em conta as potenciais fontes antropogênicas de níquel para o CEASJ, destacam-se: produção de ligas metálicas, galvanoplastia, baterias, esgoto doméstico e rejeitos de atividades agrícolas (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016). Segundo Gopal et al., (2018), a relação Ni: Cr demonstra influência antrópica, mais especificamente, relacionada ao revestimento de ligas metálicas.

Ao comparar-se as concentrações de Ni encontradas no CEASJ com outros estuários brasileiros, observou-se diferentes comportamentos ao longo da costa brasileira. Considerando os estuários localizados no Estado do Maranhão, os teores médios de Ni foram semelhantes aos mensurados por Santos, (2018a) e superiores ao estabelecido por Da Silva et al., (2015), Sousa; Silva, (2014). O Ni medido no CESH (MA) e estuário do rio Anil (MA), variaram de 3,51 a 12,77 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,54 a 23,09 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Para o estuário do rio Tibiri (MA) e Bacanga (MA), as concentrações foram entre 6,3 a 12,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,22 a 10,31 $\mu\text{g g}^{-1}$, nesta ordem.

Avaliando o Ni presente no sedimento em sistemas estuarinos brasileiros, influenciados por diferentes ações antrópicas, pode-se notar diferentes comportamentos. Em estudo realizado por Lima et al., (2017) no estuário Furo da Laura (PA), os valores foram semelhantes ao CEASJ, variando de 15,9 a 24,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Todavia, ao comparar-se com o estuário de São Vicente- Santos (SP), caracterizado por conter um grande parque industrial, as concentrações médias de Ni são duas a três vezes acima do CEASJ, variando entre 1,3 a 44,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (HORTELLANI et al., 2008).

A análise pode ser ainda mais interessante ao comparar-se os valores de Ni a outros estuários do mundo, devido às diversidades naturais e antrópicas que possuem. Dentro desse contexto, os teores de Ni no sedimento do CEASJ em relação a outros sistemas estuarino são: duas vezes inferior ao encontrado no estuário do rio Espiritu Santo (Porto Rico), que apresentou média de 26 $\mu\text{g g}^{-1}$ (WILLIAMS; BLOCK, 2015); é também três vezes inferior ao mensurado no estuário de Cochin (China), apresentando valores entre 3,12 a 74,26 $\mu\text{g g}^{-1}$ (SALAS et al., 2017); e sete vezes inferior ao medido no estuário de Machilipatnam (Índia), ao qual indicou valor médio de 69,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (CHAKRABORTY; BABU; SARMA, 2012). É importante frisar que os estuários citados anteriormente, abrange em suas adjacências indústrias, portos, residências, casas de veraneio e atividade agropecuárias, ou seja, possuem fontes desse elemento ao longo dos seus sistemas estuarinos.

Avaliando a importância da MO no carreamento dos metais, observou-se que a mesma apresentou capacidade de reter metais- traço em ambos os períodos. O mesmo comportamento

foi encontrado por Paula- Filho et al., (2015), onde a MO funcionou como importante carreador geoquímico. Esse fato provavelmente estar relacionado com a grande área de manguezais presente na região de estudo, principalmente nas margens do CEASJ, ao qual funciona como um importante carreador geoquímico de metais (ALOSAIRI; POKAVANICH, 2017; ASP et al., 2018; BIANCHI, 2007; SANTOS, 2018b).

7.6 Fator de Enriquecimento

Conforme previamente relatado nos itens 5.6 e 6.3.1 foi determinado o Fator de enriquecimento. Esse método é amplamente utilizado para determinar os níveis anômalos de metais no compartimento sedimentar (FENG et al., 2017; NAJAMUDDIN et al., 2016; ZHAO et al., 2017). Caso os valores do fator de enriquecimento estejam entre $0,5 \leq FE \leq 1,5$ sugere-se origem natural, no caso, oriundo da composição geológica do material rochoso, sendo resultado dos processos de intemperismo e erosão. Contudo, valores de $FE > 1,5$ indicam prováveis contribuições antropogênicas para o estuário (PAULA- FILHO et al., 2015). É importante frisar que utilizou-se o Al como elemento normalizador para determinação do FE, por conta de suas características geoquímicas específicas (baixa mobilidade, baixos insumos antrópicos e constituir naturalmente os minerais encontrados em silte e argila) (SANDLER, 2006).

No geral, observou-se que o FE foi influenciado pela sazonalidade característica da região. O Pb e o Cr apresentaram os maiores valores ($FE > 1,5$) para o período chuvoso, indicando contribuições anômalas para o CEASJ. Como detalhado anteriormente, os sistemas fluviais que deságuam no CEASJ apresentam distintos empreendimentos localizados próximas a suas bacias de drenagem, principalmente as bacias hidrográficas dos rios Tibiri e Paciência. Entre as atividades destacam-se os esgotos domésticos, os lixões nas adjacências desses sistemas fluviais, além da presença do distrito industrial e a presença do aeroporto Internacional de São Luís. Contudo, é importante destacar a constituição mineralógica da geologia local, que é caracterizada por apresentar óxidos de cromo e galena em sua constituição química. No caso do Zn, Cu, Mn e Ni esses elementos apresentaram valores baixos ($FE < 1,5$), indicando contribuições naturais para o CEASJ.

Todavia, o período de estiagem apresentou mudança no FE, principalmente para o Fe. O aumento do FE para o Fe pode ser resultado das modificações do ambiente, devido a mudanças das características físico-químicas da água e a ação do barramento hidráulico, mencionando anteriormente, que causam condições propícias para a formação de oxi-hidróxidos de Fe. Para os outros metais (Cr, Mn, Zn, Ni e Cu), os valores foram $FE < 1,5$,

indicando condições naturais desses elementos para o sistema estuarino. O Pb indicou o mesmo comportamento para o período seco, onde foi o elemento com maior valor de FE, indicando que, apesar das mudanças das características da água esse elemento continua apresentando consideráveis valores anômalos.

8. CONCLUSÃO

Os parâmetros hidroquímicos no CEASJ variaram de acordo com o ciclo hidrológico da região. Durante o período chuvoso, observou-se um gradiente continente- oceano, com águas menos salinas e mais quentes, influenciado pela drenagem continental. A presença de uma região similar à ZMT foi observada, conforme sugerido pelas altas concentrações de MPS retidas à montante. O OD e o pH foram menores nesse período, podendo ser resultado da degradação da matéria orgânica presente na coluna de água. Para o período seco, as águas indicaram a maior ação da componente marinha no estuário, com águas mais salinas e de menor temperatura. Corroborando com esse comportamento, o OD e o pH apresentaram águas ligeiramente mais oxigenadas e levemente básica ($\text{pH} > 8$). A minimização dos fluxos fluviais, intensifica a entrada da maré estuário acima, acarretando na formação do barramento hidráulico, conforme demonstrado pelos altos valores de MPS retidos. O barramento hidráulico induz a retenção líquida e de material particulado, interrompendo o fluxo para a plataforma continental e aumento do tempo de residência das partículas.

A fração arenosa foi a mais representativa nos dois períodos avaliados, destacando-se a areia fina e areia muito fina. Os sedimentos finos foram predominantes à montante do estuário. O estuário apresentou condições de hidrodinâmica muito alta, influenciando em baixos valores de MO nos sedimentos.

Os teores de metais- traço no sedimento foram distintos entre os dois períodos, com maiores valores durante a estação chuvosa. Durante esse período, há a presença da região similar à ZMT, resultando em retenção de metais. Além disso, os altos valores próximos aos rios Paciência e Tibiri indicam prováveis contribuições de metais para o CEASJ, podendo ser resultado de ações antrópicas e/ ou a erosão formações geológicas. A redução das concentrações na estiagem, decorre da diminuição dos fluxos fluviais e maior influência da maré, ocasionando condições favoráveis para dessorção dos metais-traço do sedimento e lixiviação dos sedimentos superficiais. A respeito dos carreadores geoquímicos, os oxi- hidróxidos (Al, Fe e Mn) e a MO foram os principais carreadores de metais- traço no CEASJ, provavelmente devido a presença da grande área de manguezais da região, da ação da suposta ZMT e do barramento hidráulico.

O FE indicou baixas estimativas de contaminação para a maioria dos metais- traço no sedimento, retratando aportes naturais para o CEASJ. Em contrapartida, o chumbo apresentou valores anômalos de FE, indicando haver contribuições significativas desse elemento das bacias de drenagem para o ambiente em estudo. Entretanto, contribuições naturais devem ser consideradas, pois altos valores de chumbo foram encontrados na formação Codó.

Portanto, sugere-se futuros estudos objetivando a determinação de estimativas do *background* geoquímico dos metais-traços para o Estado do Maranhão. Além de tudo, a determinação da composição mineralógica do sedimento, com o intuito de determinar a origem e a influência da geologia local no CEASJ. Ademais, trabalhos voltados para a compreensão da dinâmica dos metais ao longo das bacias de drenagem que deságuam no CEASJ e da quantificação da MO em suspensão, bem como a quantificação dos metais transportados na forma dissolvida.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V; ALMEIDA, M. D. Metais-Traço Na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. **Geochemica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304–323, 2007.
- ALCÂNTARA, E. H. DE. Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Itapecuru, Maranhão - Brasil. **CAMINHOS DE GEOGRAFIA**, v. 7, n. Figura 1, p. 97–113, 2004.
- ALOSAIRI, Y.; POKAVANICH, T. Residence and transport time scales associated with Shatt Al-Arab discharges under various hydrological conditions estimated using a numerical model. **Marine Pollution Bulletin journal**, v. 118, p. 85–92, 2017.
- ANA- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Disponível em: <<http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/apresentacao.jsf>>. Disponível em: 28 de junho 2018.
- APRILE, F. .; BOUVY, M. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin , Northeastern Brazil. **Brazilian journal of aquatic science and technology**, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2008.
- APRILE, F. M.; BOUVY, M. Heavy metal levels in surface waters from a tropical river basin, Pernambuco State , Northeastern Brazil. **Acta Scientiarum**, v. 32, n. 2010, p. 357–364, 2010.
- ARANHA, L. G. F. et al. **Origem e Evolução das bacias de Bragança- Viseu, São Luís e Ilha Nova.** Origem e Evolução de bacias sedimentares. Rio de Janeiro: Petrobrás, p. 221- 233, 1990.
- ARAUJO, G. M. C. DE; CASTRO, A. C. L. DE; SOARES, L. S. Mapping of land use and coverage in 2000 and 2010 along the sub-basins of the Seco and Precua creeks in the municipalities of Bacabeira and Rosario in the state of Maranhao, Brazil. **Caderno de Geografia**, v. 26, n. 48, p. 73–84, 2017.
- 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**, p. 4631–4638, 2009.
- ASSESSMENT, Millenium Ecosystems et al. **Ecosystems and human well-being.** Washington, DC: Island press, 2005.
- ASP, N. E. et al. The dynamics of a frictionally-dominated amazonian estuary. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 3, p. 391–403, 2012.

ASP, N. E. et al. Sediment source, turbidity maximum, and implications for mud exchange between channel and mangroves in an Amazonian estuary. **Ocean Dynamics**, v. 66, n. 2, p. 285–297, 2016.

ASP, N. E. et al. Estuarine , Coastal and Shelf Science Sediment dynamics of a tropical tide-dominated estuary: Turbidity maximum , mangroves and the role of the Amazon River sediment load. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 214, n. August, p. 10–24, 2018.

AZEVEDO, A. A. C. G. DE et al. 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.

AZIZ, H. A.; SMITH, P. G. The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. **Water Research**, v. 26, n. 6, p. 853–855, 1992.

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

BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. **Geology & Geophysics**, v. 5, n. 237, p. 1- 4, 2016.

BARRIO-PARRA, F. et al. Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, n. 2, p. 737–748, 2018.

BECK, M. et al. Consistent assessment of trace metal contamination in surface sediments and suspended particulate matter : A case study from the Jade Bay in NW Germany. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1–2, p. 100–111, 2013.

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

BOYLE, E.; COLLIER, B.; DENGLER, A. T.; EDMOND, J.M.; STALLARD, R. F. On the chemical mass- balance in estuaries. **UvA-DARE (Digital Academic Repository)**, v. 88, p. 11–18, 1974.

BROWN, M. T.; BRULAND, K. W. Estuarine, Coastal and Shelf Science Dissolved and particulate aluminum in the Columbia River and coastal waters of Oregon and Washington : Behavior in near-field and far-field plumes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 84, n. 2, p. 171–185, 2009.

CAMERON, W. M.; PRICHARD, D. W. Estuaries. In: HILL, M. N. (Ed.). **The Sea**. 2. p. 306–324.

CAPUTO, M. V. **Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of northern basins of Brazil**. University of California, 1984.

CARVALHO, L. M. S. **A biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezal na ilha do Maranhão**. Universidade Federal do Maranhão, 2014.

CAVALCANTI, L. F. et al. Structure of microphytoplankton community and environmental variables in a macrotidal estuarine complex, São Marcos Bay, Maranhão- Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 66, n. 3, p. 283–300, 2018.

CHAKRABORTY, P. et al. Organic matter - A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 302–309, 2015.

CHAKRABORTY, P. et al. Partitioning of metals in different binding phases of tropical estuarine sediments: importance of metal chemistry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 4, p. 3450–3462, 2016.

CHAKRABORTY, P.; BABU, P. V. R.; SARMA, V. V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**, v. 294–295, p. 217–225, 2012.

CHATTERJEE, M. et al. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. **Environment International**, v. 33, p. 346–356, 2007.

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

CHEN, N. et al. Storm induced estuarine turbidity maxima and controls on nutrient fluxes across river-estuary-coast continuum. **Science of the Total Environment**, v. 628, p. 1108–1120, 2018.

CHESTER, R.; JICKELLS, T. Marine Geochemistry. In: **Wiley- Blackwell**. v. 3, p. 11–51, 2012.

CORRÊA, M. C. et al. Caracterização biogeoquímica da matéria orgânica em um estuário de macromaré localizado na interface Amazônia-semiárido no nordeste do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v. 6, n.

1, p. 107–120, 2019.

CORRÊA, S. Aplicação do diagrama de pejrup na interpretação da sedimentação e da dinâmica do estuário da Baía de Marajó-PA. **Pesquisas em Geociências**, v. 32, n. 2, p. 109–118, 2005.

COSTA-BÖDDEKER, S. et al. Ecological risk assessment of a coastal zone in Southern Vietnam : Spatial distribution and content of heavy metals in water and surface sediments of the Thi Vai Estuary and Can Gio Mangrove Forest. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 1141–1151, 2016.

COSTA, L. D. F.; CASARTELLI, M. R. O.; WALLNER- KERSANACH, M. Labile copper and zinc fractions under different salinity conditions in a shipyard. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1089–1095, 2013.

COSTA, R. N. M.; ANDRADE, A. P.; ARAUJO, D. K. Cobertura vegetal e evolução do uso agrícola do solo da região de Chapadinha - MA. **Revista ACTA Tecnológica- Revista Científica**, v. 6, n. 1, p. 56, 2011.

COUTINHO, P. N; MORAIS, J. O. Distribuição de sedimentos na Baía do São José, Estado do Maranhao (Brasil). **Arquivo de Ciências do Mar**, 1976.

CUSTER, K. W.; HAMMERSCHMIDT, C. R.; BURTON, G. A. Nickel toxicity to benthic organisms: The role of dissolved organic carbon, suspended solids, and route of exposure. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 309–317, 2016.

DA SILVA, C. H. S. DA S.; LIMA, I. M. M. F. Revista Brasileira de Geografia Física. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 6, n. 2017, p. 1859–1874, 2018.

DA SILVA, C. H. S.; SILVA, Q. D. Análise de falésias no litoral ocidental da ilha do Maranhão eixo temático: riscos , sociedade e fenômenos da natureza. **Revista Geonorte**, v. 1, n. 4, p. 388–398, 2012.

DA SILVA, G. S. et al. Distribution and Fractionation of Metals in Mangrove Sediment from the Tibiri River Estuary on Maranhão Island. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 323–336, 2014.

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

DALRYMPLE, R. W.; CHOI, K. Morphologic and facies trends through the fluvial - marine transition in tide-dominated depositional systems: A schematic framework for environmental and sequence-stratigraphic interpretation. **Journal of Sedimentary Research**, v. 81, p. 135–174, 2007.

DALRYMPLE, R. W.; ZAITLIN, B. A.; BOYD, R. Estuarine facies models; conceptual basis and stratigraphic implications. **Journal of Sedimentary Research**, v. 62, n. 6, p. 1130–1146, 1992.

DE SOUZA MACHADO, A. A. et al. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 268–281, 2016.

DELAUNE, R. D.; WANG, J. J.; JUGSUJINDA, A. Copper in Lake Pontchartrain bottom sediment: Relationship to sediment properties. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 12, n. 4, p. 456–460, 2009.

DORSEY, A.; INGERMAN, L. Copper: Potential for Human Exposure. **Toxicological Profile for Copper**, September, p. 121–189, 2004.

DU LAING, G. et al. Effect of Water Table Level on Metal Mobility at Different Depths in Wetland Soils of the Scheldt Estuary (Belgium). **Water Air Soil Pollut**, v. 202, p. 353–367, 2009.

DUNG, T. T. T. et al. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/ Technology**, p. 335–353, 2013.

EDUARDO, A.; CAMPOS, L. Evaluation of contamination on sabino streamlet (basin rio tibiri) by heavy metals originated from waste and effluents of the ribeira landfill, in São Luis island, state of Maranhão, Brazil. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 960–964, 2009.

EL- ROBRINI, M.; JÚNIOR MARQUES, V.; SILVA, M. A. M. A.; FEITOSA, A. C. Maranhão. In: **Erosão E Progradação Do Litoral Brasileiro**. Brasília- DF: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 130.

EL- ROBRINI, M. Evolution rapide des fonds d'une zone estuaire: le secteur d' Itaqui-baie Sao. **IFREMER**, n. January 1992, 1992.

ELLIOTT, M.; MCLUSKY, D. S. The need for definitions in understanding estuaries. **Estuarine**,

Coastal and Shelf Science, v. 55, n. 6, p. 815–827, 2002.

FAIRBROTHER, A. et al. Framework for Metals Risk Assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, n. 2, p. 145–227, 2007.

FENG, C. et al. Heavy metal partitioning of suspended particulate matter e water and sediment e water in the Yangtze Estuary. **Chemosphere**, v. 185, p. 717–725, 2017.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar, a study in the significance of grain size parameters: **J. Sediment. Petrol**, v. 27, p. 3, 1957.

FORSTNER, U. WITTMANN, G. T. W. **Heavy metals in the aquatic environment**. 1981.

FREIRE, A. T. G et al. O ambiente geológico- pedológico das Planícies Inundáveis do Maranhão e sua fragilidade às ações antrópicas. In: **Proceeding of Safety, Health and Environment World Congress**, p. 113- 117, 2014.

FU, J. et al. Estuarine modification of dissolved and particulate trace metals in major rivers of East-Hainan , China. **Continental Shelf Research**, v. 57, p. 59–72, 2013.

GEIDER, R. J.; ROCHE, J. LA. The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea. **Photosynthesis Research**, v. 39, p. 275–301, 1994.

GERBER, G. B.; LÉONARD, A.; HANTSON, P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, n. 1, p. 25–34, 2002.

GILBERT, E. R.; DE CAMARGO, M. G.; SANDRINI- NETO, L. Rysgran: Grain size analysis, textural classifications and distribution of unconsolidated sediment. **R package version**, v. 2, 2012.

GÓES, A. M. O.; FEIJÓ, F. J. Bacia do Paranaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 57- 68, jan/ mar. 1994.

GONÇALVES, D. F.; ROSSETTI, D. F.; TRUCKENBRODT, W. Argilominerais da Formacao Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajau, nordeste do Brasil. **Latino American Journal of Sedimentology and Basin Analysis**, v. 13, n. 1, p. 59–75, 2006.

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.

GOPAL, V. et al. Seasonal variations and environmental risk assessment of trace elements in the sediments of Uppanar River estuary, southern India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 347–356, 2018.

GU, Y. G. et al. Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 852–859, 2015.

HAFEEZ, B.; KHANIF, Y. M.; SALEEM, M. Role of Zinc in Plant Nutrition- A Review. **American Journal of Experimental Agriculture**, v. 3, n. 2, p. 374–391, 2013.

HANSEL, C. M. Manganese in Marine Microbiology. In: **Advances in microbial physiology**. Academic Press. p. 37- 83, 2017.

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A.; MADKOUR, F. F. Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk. **American Journal of Water Science and Engineering**, v. 2, n. 3, p. 14–19, 2016.

HERMANS, M. et al. Impact of natural re-oxygenation on the sediment dynamics of manganese, iron and phosphorus in a euxinic Baltic Sea basin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 246, p. 174–196, 2019.

HOBBIE, J. E. **Estuarine science: a synthetic approach to research and practice**. Island Press, 2000.

HORTELLANI, M. A. et al. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos– São Vicente. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10–19, 2008.

IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Zoneamento Geoambiental do Estado do Maranhão: subsídios gerais para ordenação territorial**. Salvador: IBGE, 1997.

IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Subsídios ao Zoneamento Ecológico- Econômico da Bacia do rio Itapecuru- MA: diretrizes gerais para ordenação territorial**. Rio de Janeiro: IBGE, 1998.

JAISHANKAR, M. et al. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JAYACHANDRAN, S. et al. Effect of pH on transport and transformation of Cu-sediment complexes in mangrove systems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, n. March, p. 920–929, 2018.

JEFERY, G. H. et al. **VOGEL- Análise Química Quantitativa**, 1992.

JIANN, K. T.; WEN, L. S. Intra-annual variability of distribution patterns and fluxes of dissolved trace metals in a subtropical estuary (Danshuei River, Taiwan). **Journal of Marine Systems**, v. 75, n. 1–2, p. 87–99, 2009.

JÚNIOR ABRANTES, F. R. **A zona de Contanto entre as Formações Motuca e Sambaíba, Permo-Triássica da Bacia do Parnaíba, regiões de Filadélfica (TO), Riachão (MA) e Loreto (MA)**. Universidade Federal do Pará, 2013.

JÚNIOR, F. R. A.; NOGUEIRA, A. C. R. Reconstituição paleoambiental das formações Motuca e Sambaíba, Permo-Triássica da Bacia do Parnaíba no sudoeste do Estado do Maranhão, Brasil. **Geologia USP: Serie Científica**, v. 13, n. 3, p. 65–82, 2013.

KATARŽYTĚ, M. et al. Fecal contamination in shallow temperate estuarine lagoon: Source of the pollution and environmental factors. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, n. June, p. 762–772, 2018.

KENDAL, B. . et al. The Global Iron Cycle. In: **Fundamentals of Geobiology**, v. 1, p. 65- 92, 2012.

KIM, B. S. M. et al. Organic and inorganic contamination in sediments from Araçá Bay, São Sebastião, Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 164, p. 42- 51, 2018.

KOTASÁ, J.; STASICKA, Z. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation Chromium occurrence in the environment and methods. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263–283, 2000.

LALONDE, K. et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. **Nature**, v. 483, n. 7388, p. 198, 2012.

LEE, S.; MONN, J. W.; MOON, H. S. Heavy metals in the bed and suspended sediments of anyang river, Korea: implications for water quality. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 25, n. 4, p.

433–452, 2003.

LEFÈVRE, N. et al. A source of CO₂ to the atmosphere throughout the year in the Maranhense continental shelf (2°30'S, Brazil). **Continental Shelf Research**, v. 141, p. 38–50, 2017.

LEITE, J. F.; ABORRAGE, A. M.; DAEMON, R. F. **Projeto Carvão da Bacia do Parnaíba: Relatório Final das Etapas II e III**. 1975.

LELEYTER, L. et al. Fate of aluminium released by sacrificial anodes – Contamination of marine sediments by environmentally available compounds. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 350, n. 5, p. 195–2001, 2018.

LI, C. et al. Chemical speciation of iron in sediments from the Changjiang Estuary and East China Sea : Iron cycle and paleoenvironmental implications. **Quaternary International**, v. 452, p. 1–13, 2017.

LI, F. et al. The biogeochemical behavior of dissolved aluminum in the southern Yellow Sea : Influence of the spring phytoplankton bloom. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 238–248, 2013.

LIMA, E. A. M.; LEITE, J. F. **Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba**. 1978.

LIMA, M. W. et al. Heavy metals in the bottom sediments of the Furo of Laura estuary , Eastern Amazon, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, n. 1–2, p. 403–406, 2017.

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.

MADISON, A. S. et al. Abundant porewater Mn(III) is a major component of the sedimentary redox system. **Science**, v. 341, n. 6148, p. 875–878, 2013.

MAGESH, N. S.; CHANDRASEKAR, N.; VETHA ROY, D. Spatial analysis of trace element contamination in sediments of Tamiraparani estuary, southeast coast of India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 92, n. 4, p. 618–628, 2011.

MARTIN, J. H. .; FITZWATER, S. E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. **Nature**, v. 331, n. 6154, p. 341, 1988.

MEDEIROS, et al. Aporte de material em suspensão no baixo rio são francisco (SE/ AL), em diferentes condições hidrológicas. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 42–53, 2011.

MENDES, A. S.; TRUCKENBRODT, W. Proveniência de Arenitos Albianos (Grupo Itapecuru), Borda Leste da Bacia de São Luís-Grajaú, Maranhão, Usando Análise de Minerais Pesados e Química Mineral. **Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais, Belém**, v. 4, n. 1, p. 57–74, 2009.

MENEZES, M. P. M.; BERGER, U.; MEHLIG, U. Mangrove vegetation in Amazonia: a review of studies from the coast of Pará and Maranhão States, north Brazil. **Acta Amazonica**, v. 38, n. 3, p. 403–420, 2008.

MILAZZO, et al. Estuarine , Coastal and Shelf Science The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an estuarine zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 149, p. 143–150, 2014.

MILLER, J.N; MILLER, J. Calibration methods: regression and correlation. In: **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Pearson Education, p. 107–147, 2010.

MITRA, S. et al. Dissolved trace elements in Hooghly (Ganges) River Estuary, India: Risk assessment and implications for management. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 402–414, 2018.

MMA- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Caderno da Região Hidrográfica Atlântico Nordeste Ocidental**. Secretaria de Recursos Hídricos, Brasília, 2006.

MONBET, P. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France): Mass balance in a small estuary with strong agricultural catchment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1–2, p. 78–86, 2004.

MU, Y.; PENG, Y. The effect of saline water on copper activation of pyrite in chalcopyrite flotation. **Minerals Engineering**, v. 131, n. August 2018, p. 336–341, 2019.

NAJAMUDDIN et al. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River , Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 456–462, 2016.

NAKAJIMA, K. et al. Global land-use change hidden behind nickel consumption. **Science of the Total**

Environment, v. 586, p. 730–737, 2017.

NASRABADI, T. et al. Applied Geochemistry Using total suspended solids (TSnanajaS) and turbidity as proxies for evaluation of metal transport in river water. **Applied Geochemistry**, v. 68, p. 1–9, 2016.

NAVIDI KASHANI, A. H.; RASHCHI, F. Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 12–14, p. 967–972, 2008.

NAYAK, G. N. Bioavailability of Metals in Estuarine Sediments and Their Possible Impacts on the Environment. **Journal of Environmental and Social Sciences**, v. 2, 2015.

NEWTON, A. et al. An overview of ecological status, vulnerability and future perspectives of European large shallow, semi-enclosed coastal systems, lagoons and transitional waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 140, p. 95–122, 2014.

NILIN, J. et al. Sediment quality assessment in a tropical estuary: The case of Ceará River, Northeastern Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 91, p. 89–96, 2013.

NUGEO, N. G. **Bacias Hidrográficas e Climatologia no Maranhão Bacias Hidrográficas e Climatologia no Maranhão**. São Luís: Universidade Estadual do Maranhão, 2016.

OLIVEIRA, D. R. P. et al. Avaliação do grau de contaminação microbiológica do estuário do rio Paciência, estado do Maranhão. **Arquivo de Ciências do Mar, Fortaleza**, v. 45, n. 1, p. 56–61, 2012.

OLIVEIRA, E. C. et al. Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). **Geochimica Brasiliensis 29(2)**:, v. 29, n. 2, p. 139–153, 2015.

OLIVEIRA, J. G. F. **Geologia e recursos da Folha de Belém- SA. 22- X- D- III, Estado do Pará**. Belém: Serviço Geológico do Brasil, 2011.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 88–102, 2011.

PALLEIRO, L. et al. Aluminum fractionation in acidic soils and river sediments in the Upper Mero basin (Galicia, NW Spain). **Environ Geochem Health**, v. 40, n. 5, p. 1803- 1815, 2018.

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.

PAULA- FILHO, F. J. et al. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, p. 424–428, 2014.

PAZOS-CAPEÁNS, P. et al. Estuarine increase of chromium surface sediments: Distribution, transport and time evolution. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 2, p. 362–370, 2010.

PEJRUP, M. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: A new approach. **Marine and Petroleum Geology**, v. 6, n. 2, p. 191, 1988.

PEREIRA, E. D.; ZAINÉ, J. E. Mapa geológico-geotécnico da bacia do rio Bacanga - São Luís (MA). **Geociências (São Paulo)**, v. 26, n. 1, p. 45- 54, 2008.

PEREIRA, J. E. R.; HARARI, J. Modelo numérico tri-dimensional linear da plataforma continental do Estado do Maranhão. **Bolm Inst. Oceanogr.**, v. 43, n. 1, p. 11–26, 1995.

PEREIRA, L. C. C.; VILA- CONCEJO, A.; SHORT, A. D. Maranhão Beach System, Including the Human Impact on São Luís beaches. In: **Brazilian Beach System**. Spring, Cham, 2016. p. 125–152.

PILLAY, L.; OLANIRAN, A. O. Assessment of physicochemical parameters and prevalence of virulent and multiple-antibiotic-resistant *Escherichia coli* in treated effluent of two wastewater treatment plants and receiving aquatic milieu in Durban, South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, p. 260, 2016.

PINHEIRO, N. C. A.; MOCHEL, F. R. Diagnóstico de áreas contaminadas pela disposição final de resíduos sólidos no município de Paço do Lumiar (MA). **Eng Sanit Ambient**, v. 23, p. 1173–1184, 2018.

POTTER, I. C. et al. The concept of an estuary: A definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, n. 3, p. 497–500, 2010.

RAISWELL, R. Iron Transport from the Continents to the Open Ocean : The Aging – Rejuvenation Cycle. **Elements**, v. 7.2, p. 101–106, 2011.

RAMESSUR, R. T. Statistical comparison and correlation of zinc and lead in estuarine sediments along the western coast of Mauritius. **Environment International**, v. 30, n. 8, p. 1039–1044, 2004.

RAMÍREZ- PÉREZ, A.; DE BLAS, E. Iron reactivity in anoxic sediments in the Ría de Vigo (NW Spain). **Chemosphere**, v. 174, 2017.

RANGEL, M. E.; PEREIRA, C. R.; SOUZA, U. D. Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 13 a 18 de abril de 2013, INPE. **Anais XVI Simposio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR**, n. 1986, p. 6917–6922, 2013.

RAVEN, J. A. Predictions of Mn and Fe use efficiencies of phototrophic growth as a function of light availability for growth and of C assimilation pathway. **New Phytologist**, v. 116, n. 1, p. 1–18, 1990.

RÊGO, J. C. L.; SOARES-GOMES, A.; DA SILVA, F. S. Loss of vegetation cover in a tropical island of the Amazon coastal zone (Maranhão Island, Brazil). **Land Use Policy**, v. 71, n. June 2017, p. 593–601, 2018.

RIBEIRO, M. F. R.; NUNES, J. L. Comparação entre percepção etnoecológica e científica e identificação de tensores ambientais em um rio do cerrado maranhense. **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, v. 27, n. 19–24, 2017.

RODRIGUES, T. L. N. et al. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. São Luis: Folha SA. 23- Z- A, Cururupu Folha SA. 23- X- C: Estado do Maranhão**. Brasília: CPRM, p. 185, 1994.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, p. 128, 2013.

SALAS, P. M. et al. Heavy metal distribution and contamination status in the sedimentary environment of Cochin estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 191–203, 2017.

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

SANDLER, A. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. **IOLR Report H**, v. 18, p. 1–23, 2006.

SANTOS, L. C. A.; LEAL, A. C. Gerenciamento de recursos hídricos do estado do Maranhão- Brasil.

Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia, v. 13, p. 39–65, 2013.

SANTOS, T. T. L. **Distribuição e partição geoquímica de metais em sedimento de estuários de macromaré, Maranhão, Brasil**. Universidade Federal do Maranhão, 2018a.

SANTOS, V. H. M. **Caracterização das condições oceanográficas em estuários de macromaré: Complexo Estuarino Arraial- São José (MA)**. Universidade Federal do Maranhão, 2018b.

SAPUTRO, S. et al. Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water. **Chemical Geology**, v. 364, p. 33–41, 2014.

SATHISH, K.; TRIVEDI, A. V. A Review on Role of Nickle in the Biological Systems. **International journal of current Microbiology and applied Science**, v. 5, n. 3, p. 719–727, 2016.

SEREJO, J. H. F. **Desvendando as fontes de matéria orgânica para os sedimentos de uma área de manguezal sob influência de macromaré: Complexo Estuarino de São Marcos, Maranhão, Brasil**. Universidade Federal do Maranhão, 2018.

SHULKIN, V. et al. Influence of river discharge and phytoplankton on the distribution of nutrients and trace metals in Razdolnaya River estuary, Russia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 211, p. 166–176, 2018.

SILVA, D. J.; CONCEIÇÃO, G. M. Rio Itapecuru: Caracterização Geoambiental e Socioambiental, Município de Caxias, Maranhão, Brasil. **Scientia Plena**, v. 7, n. 1, p. 1–26, 2011.

SILVA, J. S.; SILVA, R. M. DA; SANTOS, C. A. G. Spatiotemporal impact of land use/land cover changes on urban heat islands: A case study of Paço do Lumiar, Brazil. **Building and Environment**, v. 136, p. 279–292, 2018.

SILVA JÚNIOR, M. G. et al. Caracterização da Ictiofauna em três canais de maré do estuário do rio Paciência, Ilha De São Luís, Estado do Maranhão. **Arquivo Ciências do Mar**, v. 46, n. 1, 2013.

SKRABAL, S. A.; LIESEKE, K. L.; KIEBER, R. J. Dissolved zinc and zinc-complexing ligands in an organic-rich estuary: Benthic fluxes and comparison with copper speciation. **Marine Chemistry**, v. 100, n. 1–2, p. 108–123, 2006.

SOUSA, J.; 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 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.

SOUZA- FILHO, P. W. M. Costa de manguezais de macromaré da Amazônia: Cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, p. 427–435, 2005.

SOUZA, I. S. et al. Using an integrated approach to assess the sediment quality of an estuary from the semi-arid coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 70–82, 2016.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Oxford University press, 2008.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Ottawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canada, n. 167, p. 310, 1972.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. Ed. Edgar Blücher. São Paulo. 1ª Edição, p. 317, 1973.

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

TEIXEIRA, S. G.; SOUZA- FILHO, P. W. M. Mapeamento de ambientes costeiros tropicais (Golfão Maranhense, Brasil) utilizando imagens de sensores remotos orbitais. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 27, p. 69–82, 2009.

TERCEIRO, A. M.; JETHRO, J.; SANTOS, S. Caracterização da sociedade, economia e meio ambiente costeiro atuante à exploração dos manguezais no Estado do Maranhão. **Revista de Administração e Negócios da Amazônia**, v. 5, n. 3, p. 94–111, 2013.

THANH-NHO, N. et al. Trace metals partitioning between particulate and dissolved phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam). **Chemosphere**, v. 196, p. 311–322, 2018.

TYSON, R. V. Abundance of organic matter in sediments: TOC, hydrodynamic equivalence, dilution and flux effects. In: **Sedimentary organic matter**. Springer, Dordrecht, p. 81- 118, 1995.

UNCLES, R. J.; STEPHENS, J. A.; SMITH, R. E. The dependence of estuarine turbidity on tidal intrusion length , tidal range and residence time. **Continental Shelf Research**, v. 22, p. 1835–1856,

2002.

VALLE- LEVINSON, A. **Contemporary Issues in Estuarine Physics**. Cambridge University Press, 2010.

VAZ, P. T. et al. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 253–263, 2007.

VITOUSEK, P. M. et al. Human Domination of Earth's Ecosystems. **Science**, v. 277, n. 5325, p. 494–499, 1997.

WAELES, M.; RISO, R. D.; LE CORRE, P. Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, n. 1–2, p. 313–323, 2005.

WANG, D. et al. Occurrences of dissolved trace metals (Cu, Cd, and Mn) in the Pearl River Estuary (China), a large river-groundwater-estuary system. **Continental Shelf Research**, v. 50–51, p. 54–63, 2012.

WANG, Y. et al. Distribution and source identification of trace metals in the sediment of Yellow River Estuary and the adjacent Laizhou Bay. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 97, p. 62–70, 2017.

WANG, Z. et al. Estuarine, Coastal and Shelf Science Behavior of dissolved aluminum in the Huanghe (Yellow River) and its estuary: Impact of human activities and sorption processes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 153, p. 86–95, 2015.

WANG, Z. W. et al. Physical and biological controls of dissolved manganese on the northern slope of the South China Sea. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, 2018.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. **The Journal of Geology**, v. 30, n. 5, p. 377- 392, 1922.

WHITBY, H.; HOLLIBAUGH, J. T.; VAN DEN BERG, C. M. G. Chemical Speciation of Copper in a Salt Marsh Estuary and Bioavailability to Thaumarchaeota. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, n. 6, p. 1–15, 2017.

WILLIAMS, N.; BLOCK, K. A. Spatial and vertical distribution of metals in sediment cores from Río Espíritu Santo estuary, Puerto Rico, United States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 445–452, 2015.

WONG, K. H. et al. Organic complexation of copper in estuarine waters: An assessment of the multi-detection window approach. **Marine Chemistry**, v. 204, p. 144–151, 2018.

YAMAMOTO, M. et al. Dynamics of iron in the Chikugo River Basin: Comparison of iron with nitrogen and phosphate input to the estuary. **Regional Studies in Marine Science**, 2016.

YUAN- HUI, L. Geochemical cycles of elements and human perturbation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, n. 11, p. 2073- 2084, 1981.

ZHANG, C. et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270–281, 2014.

ZHAO, G. et al. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2966–2979, 2017.

ZHAO, Y. et al. Study of heavy metal pollution, ecological risk and source apportionment in the surface water and sediments of the Jiangsu coastal region, China: A case study of the Sheyang Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, n. 1, p. 601–609, 2018.

ZOLLER, W. H.; GLADNEY, E. S.; DUCE, R. A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. **Science**, v. 183, n. 4121, p. 198- 200, 1974.