



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 628

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E AVALIAÇÃO DE
INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS
POR METAIS EM UM ESTUÁRIO TROPICAL DE
MACROMARÉ, BAÍA DE SÃO MARCOS, NORTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada por:

IVSON ROBERTO VIANA DA CUNHA

Orientador: Pedro Walfir Martins e Souza Filho (UFPA)

Coorientador: Vinícius Tavares Kütter (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C972d Cunha, Ivson Roberto Viana da.
Distribuição espacial e avaliação de indicadores de contaminação de sedimentos por metais em um estuário tropical de macromaré, Baía de São Marcos, norte do Brasil / Ivson Roberto Viana da Cunha. — 2023.
xiv, 72 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Walfir Martins E Souza Filho
Coorientador(a): Prof. Dr. Vinícius Tavares Kütter
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2023.

1. Estuário. 2. Sedimentos. 3. Metais. 4. Área portuária. 5. Qualidade ambiental. I. Título.

CDD 551.466



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E AVALIAÇÃO DE
INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS
POR METAIS EM UM ESTUÁRIO TROPICAL DE
MACROMARÉ, BAÍA DE SÃO MARCOS, NORTE DO BRASIL**

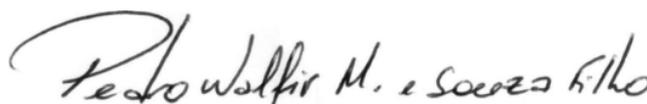
Dissertação apresentada por

IVSON ROBERTO VIANA DA CUNHA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA, linha de pesquisa GEOLOGIA MARINHA E COSTEIRA

Data da aprovação: 30 / 03 / 2023

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Pedro Walfir Martins e Souza Filho
(Orientador – UFPA)

Documento assinado digitalmente

 ILENE MATANO ABREU
Data: 04/05/2023 19:39:09-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>
Prof.^a Dr.^a Ilene Matano Abreu
(Membro – UFBA)


Prof. Dr. José Tasso Felix Guimarães
(Membro – ITV)

Dedico este trabalho a minha família e,
em especial, à minha filha Bárbara.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por tudo que fizeram e fazem por mim e, a minha irmã por todo o seu apoio. À Sandra Daniela por estar ao meu lado e me ajudar sempre que possível. À Bárbara, que é o meu maior presente e a razão para que eu continue buscando o melhor sempre.

Ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará por ter permitido a minha entrada no Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica colaborando no meu crescimento profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa e apoio ao desenvolvimento do presente estudo. Ao Instituto Tecnológico Vale pelos dados do projeto “Baía de São Marcos” que foram disponibilizados para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Pedro Walfir, por ter me aceitado como seu aluno de mestrado e ter confiado em mim para desenvolver este trabalho.

Ao meu coorientador, Vinícius Kütter, por aceitar a missão de me orientar nos últimos segundos do curso e, compartilhar seus conhecimentos que foram de fundamental importância para desenvolvimento e conclusão desta dissertação. O meu muito obrigado.

Ao Laboratório de Análise de Imagens do Trópico Úmido – LAIT pelo suporte técnico durante todo o mestrado.

Ao Leonardo e Mayara por disponibilizarem o uso da balança no Laboratório de Oceanografia Biológica – LOB e, também, o uso do micro-ondas na hora do almoço.

Ao Gustavo por ser um grande amigo, dividir conversas, conhecimentos e auxílio no meu desenvolvimento como profissional. Um grande abraço.

E um agradecimento a todos que contribuíram de alguma forma direta ou indireta neste trabalho.

“Seu esforço não faz o menor sentido,
se você não acredita em si.”

Might Guy

RESUMO

Os estuários são áreas de grande importância ecológica por terem o papel de berçário, alimentação e reprodução de diversas espécies aquáticas, além de abrigar grandes áreas metropolitanas e industriais. Porém, estão expostos a vários tipos de contaminantes, entre eles, os metais em consequência da ação antrópica. Neste contexto, destaca-se o estuário da Baía de São Marcos (BSM) no norte do Brasil, o qual possui uma área urbana com mais de um milhão de habitantes e a área portuária com maior transporte de carga do país (182 milhões de toneladas em 2021). O presente estudo avaliou a qualidade dos sedimentos de fundo da Baía de São Marcos, adjacente a Ilha de São Luís, empregando índices geoquímicos referentes a presença de metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, sua relação com a granulometria e carbono orgânico total (COT). Os sedimentos superficiais foram coletados com auxílio da draga de *Gibbs*, em dois setores da BSM, um adjacente a área portuária e outro na região metropolitana de São Luís. Em laboratório, as amostras foram submetidas ao processo de análise granulométrica por difração a laser; determinação de metais por *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS) e teor carbono orgânico total por meio do método de combustão catalítica em alta temperatura. Os resultados demonstram forte correlação entre os as concentrações de metais, a granulometria e COT. No setor A, a mediana foi de 16 µg/g (Cr), 4,6 µg/g (Cu), 6,5 µg/g (Ni), 4,6 µg/g (Pb) e 18 µg/g (Zn). Enquanto no setor B: 9 µg/g (Cr), 2,2 µg/g (Cu), 3,7 µg/g (Ni), 3 µg/g (Pb) e 7 µg/g (Zn). A avaliação da concentração de metais nos sedimentos da BSM mostrou que segundo os critérios adotados pelo CONAMA 454/12 e NOAA, os metais analisados apresentam concentrações abaixo daquelas que poderiam causar algum tipo de efeito adverso na biota, e por conseguinte, afetar o equilíbrio do ecossistema. O índice de geoacumulação (I_{geo}) apresenta variações de moderadamente à fortemente poluído para os metais analisados. Entretanto, estas classificações não são suportadas por outros métodos. Por exemplo, o fator de contaminação e o fator de enriquecimento mostraram que a área apresenta baixa contaminação e um baixo enriquecimento para metais. O uso de valores de background local, mostraram que a utilização de valores de referência para a crosta continental ou para folhelhos (PASS) tendem a superestimar os indicadores de contaminação.

Palavras-chave: estuário; sedimentos; metais; área portuária; qualidade ambiental.

ABSTRACT

The estuaries are areas of great ecological importance for having the role of nursery, feeding and reproduction area for several aquatic species, in addition to housing large metropolitan and industrial. However, they are exposed to various types of contaminants, including metals because of anthropic action. In this context, the estuary of São Marcos Bay (SMB) in northern Brazil, which has an urban area with more than one million inhabitants and the port area with the largest cargo transport in the country (182 million tons in 2021). The present study evaluated the presence of metals (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in the surface sediments of São Marcos Bay adjacent to São Luís Island and the quality of the sediments, their relationship with granulometry, total organic carbon (TOC) and in the classification of geochemical indices. Surface sediments were collected with the aid of a Gibbs dredger, in two sectors of the SMB, one adjacent to the port area and the other to the São Luís metropolitan região. In the laboratory, the samples were submitted to the granulometric analysis process by laser diffraction; determination of metals by *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS) and the total organic carbon content by means of the catalytic combustion method at high temperature. The results demonstrate a strong correlation between metal concentrations, granulometry and TOC. Since Cr and Zn showed high concentrations observed in sector A in areas with a predominance of fine sediments and high TOC content. In sector A the median was 16 µg/g (Cr), 4.6 µg/g (Cu), 6.5 µg/g (Ni), 4.6 µg/g (Pb) and 18 µg/g (Zn). While in sector B: 9 µg/g (Cr), 2.2 µg/g (Cu), 3.7 µg/g (Ni), 3 µg/g (Pb) and 7 µg/g (Zn). The evaluation of the concentration of metals in the BSM sediments showed that, according to the criteria adopted by CONAMA 454/12 and NOAA, the analyzed metals present concentrations below those that could cause some type of adverse effect on the biota, and therefore, affect the balance of the ecosystem. The geoaccumulation index (Igeo) shows variations from moderately to heavily polluted for the analyzed metals. However, these classifications are not supported by other methods. For example, the contamination factor and the enrichment factor appreciated that the area has low contamination and a low enrichment for metals. The use of local background values, observing that the use of reference values for the continental crust or for shales (PASS) tends to overestimate the infection indicators.

Keywords: estuary; sediments; metals; port area; environmental quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema representativo da distribuição de metais em estuários. Fonte: Oliveira & Marins (2011).....	12
Figura 2 - Comportamento conservativo e não conservativo de metais em estuários. Linha contínua - linha de diluição teórica (LDT) indica a diluição ideal de um metal dissolvido em função do gradiente de salinidade. Linhas tracejadas indicam os efeitos de adição ou remoção de metais na mistura de águas doces e marinhas em um estuário. Fonte: Oliveira & Marins (2011).....	13
Figura 3- Mapa de localização de estudo. A) Contexto regional da área de estudo onde é possível localizar o Rio Mearim, a Baía de São Marcos, a Ilha de São Luís e os ambientes costeiros adjacentes. B) Mapa da área de estudo em detalhe, ilustrando o setor portuário (Setor A) e urbano (Setor B) na Ilha de São Luís.....	23
Figura 4- Terminal Marítimo de Ponta da Madeira - Pier IV (esquerda) e o Porto do Itaqui (direita). Fonte: Google.....	24
Figura 5- Mapa da geologia da área de estudo. Klein Fonte: Sousa (2012).....	24
Figura 6- Variação de amplitude e diferença de fase em diferentes pontos da Baía de São Marcos, no período chuvoso (a) e no período seco (b) . Fonte: Vasconcelos et al. 2018.	30
Figura 7- Mapa com a batimetria da Baía de São Marcos. Fonte: Vasconcelos et. al., 2018...31	31
Figura 8- Histórico de temperatura em São Luís em 2019. Intervalo diário de temperatura registrada (barra cinza), com máximos (traços vermelhos) e mínimas (traços azuis), posicionados acima da máxima (linha vermelha) e mínima (linha azul) diária média, com faixas do percentil 25 ao 75 e do 10 ao 90. Fonte: Weatherspark.com.....	32
Figura 9- Draga de Gibbs utilizada durante a amostragem de sedimentos superficiais. Fonte: Santos 2019.	33
Figura 10- Granulômetro por difração a laser, marca Shimadzu (modelo SALD-2201). Fonte: Shimadzu.com.....	34
Figura 11- Analisador de carbono orgânico total TOC-L, marca Shimadzu (modelo SSM-5000A). Fonte utm.my.	34
Figura 12- Diagrama de funcionamento de um analisador TOC-L, método de combustão de alta temperatura. Fonte: Pereira 2016.	35
Figura 13- Mapa de distribuição espacial da classe granulométrica dos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte Autor.....	38

Figura 14- Mapa de distribuição espacial da classificação textural dos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.....	39
Figura 15- Mapa de distribuição espacial do carbono orgânico total nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.....	40
Figura 16- Mapas de distribuição espacial da concentração de metais nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.	43
Figura 17- Mapas de distribuição espacial do fator de enriquecimento de metais nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.	46
Figura 18- Mapas de distribuição espacial do índice de geoacumulação nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.	49
Figura 19- Mapas de distribuição espacial do fator de contaminação nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ocorrência de metais no solo.....	4
Tabela 2 - Fontes antropogênicas de metais para o ambiente.....	7
Tabela 3 - Valores de referência para qualidade de sedimentos recomendado pela NOAA.....	18
Tabela 4 - Estimativa da composição de elementos-traço na crosta continental superior, argilas australianas pós-arqueanos (PAAS) e background local.	18
Tabela 5- Classificação do fator de enriquecimento.	19
Tabela 6- Classificação do índice de geoacumulação.	20
Tabela 7- Classificação do fator de contaminação.	20
Tabela 8- Valores orientadores de material a ser dragado pela Resolução CONAMA Nº452/2012.....	21
Tabela 9- Classificação das amostras de sedimentos superficiais da BSM.....	37
Tabela 10- Tamanho dos grãos da BSM conforme a classificação de Wentworth (1922).	39
Tabela 11- Valores de COT (%) nos sedimentos superficiais da BSM.....	40
Tabela 12- Valores das concentrações ($\mu\text{g/g}$) de Pb, Cu, Cr, Ni e Zn nos sedimentos superficiais da BSM.....	41
Tabela 13- Valores do FE ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximo e mínimo em negrito.....	44
Tabela 14- Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Sutherland (2000). B – baixo enriquecimento, M – moderado enriquecimento, A – alto enriquecimento.	45
Tabela 15- Valores de Igeo ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximo e mínimo em negrito.....	47
Tabela 16- Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Müller (1969). M – Moderadamente poluído, M/F – moderado a fortemente poluído, F – fortemente poluído.	48
Tabela 17- Valores de FC ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximo e mínimo em negrito.....	50
Tabela 18: Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Hakanson (1980). B - Contaminação baixa, M - contaminação moderada.	51

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	ixi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 FONTES NATURAIS.....	5
3.2 FONTES ANTROPOGÊNICAS.....	6
3.3 METAIS INVESTIGADOS	8
3.3.1 Chumbo (Pb).....	8
3.3.2 Cobre (Cu)	8
3.3.3 Cromo (Cr).....	9
3.3.4 Níquel (Ni).....	10
3.3.5 Zinco (Zn).....	11
3.4 COMPORTAMENTO DOS METAIS NOS ESTUÁRIOS.....	11
3.4.1 Coluna de Água	11
3.4.2 Sedimentos.....	14
3.4.3 Biota.....	15
3.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE METAIS	15

3.5.1	Fator de enriquecimento (FE).....	18
3.5.2	Índice de geoacumulação (I_{geo}).....	19
3.5.3	Fator de contaminação (FC)	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	ÁREA DE ESTUDO	22
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	24
4.2.1	Geologia.....	24
4.2.1.1	Suíte Intrusiva Rosário	25
4.2.1.2	Grupo Itapecuru	25
4.2.1.3	Grupo Barreiras	26
4.2.1.4	Depósitos de Pântanos e Mangues.....	27
4.2.1.5	Depósitos Litorâneos	27
4.2.1.6	Depósitos Flúvio-Lagunares.....	28
4.2.2	Hidrografia.....	28
4.2.3	Hidrodinâmica	29
4.2.4	Batimetria	30
4.2.5	Aspectos climatológicos	30
4.3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	32
4.3.1	Pesquisa bibliográfica.....	32
4.3.2	Amostragem dos sedimentos de fundo	33
4.3.3	Análise Granulométrica	33
4.3.4	Carbono orgânico total	34
4.3.5	Determinação da concentração dos metais	35
4.3.6	Avaliação da qualidade de sedimentos	36
5	RESULTADOS	37
5.1	GRANULOMETRIA	37
5.2	CARBONO ORGÂNICO TOTAL	38

5.3	CONCENTRAÇÃO DOS METAIS	41
5.4	FATOR DE ENRIQUECIMENTO	42
5.5	ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO	47
5.6	FATOR DE CONTAMINAÇÃO - FC.....	50
6	DISCUSSÃO	53
7	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Considerando o aumento das atividades antrópicas em regiões costeiras, tanto o enriquecimento natural, quanto o antropogênico são percebidos nos sedimentos fluviais e estuarinos (Du Laing *et al.* 2008). Estudos sobre a distribuição e concentração de metais em sedimentos estuarinos são realizados como ferramentas para avaliação da poluição ambiental, possibilitando o conhecimento de fontes de poluição dentro do ambiente aquático (Marques *et al.* 2011).

Particularmente, os estuários são áreas de grande importância ecológica por terem o papel de berçário, área de alimentação e reprodução de diversas espécies, além de abrigarem grandes áreas metropolitanas e industriais. Desta maneira, o estuário é um ambiente exposto a vários tipos de contaminantes que chegam no ecossistema aquático como consequência da ação antrópica, tornando esses ambientes susceptíveis aos diferentes tipos de contaminação e degradação ao longo dos últimos anos (Amiard-Triquet & Rainbow 2009, Lebeuf *et al.* 2019).

No último século, a humanidade vem aumentando a pressão no ambiente marinho e a demanda pela produção de energia renovável para frear as mudanças climáticas, o que tem levado a uma maior exploração e consumo de metais (WCS 2020, Halpern *et al.* 2015). Contudo, a maioria dos produtos que contém esses elementos não são reciclados e acabam sendo descartados no ambiente. O aumento de metais nos ecossistemas marinhos pode ameaçar diversas espécies e levar à perda da biodiversidade. Ainda que as concentrações de metais nas águas oceânicas sejam ínfimas, estudos apontam para o aumento de alguns metais no Atlântico Sul, provenientes de fontes naturais e antrópicas (Zhang *et al.* 2014, Lindberg *et al.* 2007, Santos *et al.* 2020).

Segundo Hatje *et al.* (2021), o papel dos oceanos na Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, em particular através do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 14 – Vida Abaixo da Água, é imperativo aumentar os esforços para conhecer melhor os recursos nos oceanos do Hemisfério Sul, particularmente no Atlântico. Assim, será possível estabelecer políticas de gestão e preservação destes recursos, onde o conhecimento da concentração e distribuição dos metais são apontados como lacunas e uma das prioridades de pesquisa no Atlântico Sul.

Neste contexto, destaca-se o estuário da Baía de São Marcos no norte do Brasil, o qual possui uma área bastante atrativa, tanto para o crescimento urbano (área metropolitana com mais de um milhão de habitantes), quanto industrial, por abrigar os terminais portuários com maior calado (~20m de profundidade) e maior transporte de carga (183 milhões de toneladas em 2021) do Brasil. Carga esta relacionada ao transporte de minério de ferro e cobre, ambos produzidos na Província Mineral de Carajás, no sudeste do Pará, transportado por aproximadamente 1.000 km ao longo da Estrada de Ferro Carajás, para ser embarcada no Terminal Marítimo da Ponta da Madeira, em São Luís, Maranhão. Tais características, concentram nesta região vários conflitos de interesses e uma alta vulnerabilidade ambiental (Ribeiro & Castro 2017), apresentando um potencial de contaminação dos sedimentos oriundos das atividades antrópicas urbanas e industriais. Assim, alguns estudos recentes já reportam a contaminação da biota da Baía de São Marcos por metais (Nunes *et al.* 2020, Jesus *et al.* 2021)

Neste sentido, são escassos os estudos da aplicação de índices de qualidade de sedimentos em estuários tropicais principalmente de macromaré, sendo necessário adaptações destes às peculiaridades locais (Trevisan *et al.* 2020, Reitermajer *et al.* 2011). Assim, este estudo tem como objetivo investigar a distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos e a aplicação de índices de qualidade de sedimentos para avaliar a poluição dos sedimentos superficiais na Baía de São Marcos, um estuário de macromaré tropical.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos Pb, Cu, Cr, Ni, Zn e aplicação de índices de qualidade de sedimentos em dois setores na Baía de São Marco: o primeiro próximo ao complexo portuário, e o segundo na frente da orla litorânea de São Luís.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Avaliar a distribuição espacial de metais nos sedimentos superficiais, relacionando a granulometria e carbono orgânico total;
- Avaliar a aplicação de diferentes índices de qualidade de sedimentos como indicador de contaminação química.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A crosta terrestre é formada por minerais que são fontes primárias de elementos para o ambiente, ocorrendo como constituintes de minerais nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Dentre os elementos principais que constituem a crosta terrestre, estão o Si, Al, O, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Estes elementos também são conhecidos como elementos maiores, e representam 99% dos elementos constituintes da crosta (Oliveira & Marins 2011).

Os demais elementos naturais presentes na tabela periódica são chamados de elementos-traço ou metais-traço. Estes elementos aparecem como constituintes de minerais primários nas rochas, e atuam como excelentes indicadores da variabilidade natural na composição de solos (Huisman *et al.* 1997, Jeffrey & Hudson 2001). Na Tab. 1 é apresentado um resumo da ocorrência de elementos traço em minerais primários e secundários no solo.

Tabela 1 - Ocorrência de metais no solo.).

Elemento	Modo de ocorrência em minerais primários
B	Turmalina, minerais do grupo borato; Substituição isomórfica de Si em micas.
Ti	Rutilo e ilmenita (FeTiO_3); Inclusões de óxidos em silicatos.
V	Substituição isomórfica de Fe em piroxênios e anfibólios e Al em micas; Substituição de Fe em óxidos.
Cr	Cromita (FeCr_2O_4); Substituição isomórfica de Fe ou Al em minerais do grupo do espinélio.
Co	Substituição isomórfica de Mn em óxidos e de Fe em piroxênios, anfibólios e micas.
Ni	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Fe em olivinas, piroxênios, anfibólios, micas e espinélios.
Cu	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Fe e Mg em olivinas, piroxênios, anfibólios e micas; e Ca, K ou Na em feldspatos.
Zn	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Mg e Fe em olivinas, piroxênios, anfibólios e micas; e Fe ou Mn em óxidos.
As	Arsenopirita (FeAsS) e outros minerais de arsênio.
Se	Minerais de selenita; Substituição isomórfica de S em sulfetos; Selenita de ferro.
Mo	Molibdenita (MoS_2); Substituição isomórfica de Fe em óxidos.
Cd	Inclusões de sulfeto e substituição isomórfica de Cu, Zn, Hg e Pb em sulfetos.
Pb	Inclusões de sulfato, fosfato e carbonato; Substituição isomórfica de K em feldspatos e micas, Ca em piroxênios e fosfatos, e Fe e Mn em óxidos.

Fonte: Sposito (2008)

É sabido que cada elemento possui uma importância para a maioria dos seres vivos, por exemplo, o Cu, Zn e Cr, enquanto outros não têm função vital conhecida, como Pb e Hg (Baran 1997). Estes metais ao atingir uma determinada concentração, podem gerar efeitos adversos à biota, independente da sua importância nutricional (Pereira *et al.* 2007). Assim, estes elementos podem ser classificados como: essenciais, não essenciais e tóxicos.

Elementos essenciais como H, Na, K, Mg, Ca, Mo, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, C, N, O, P, S, Cl, Se, I) são necessários para manutenção das funções vitais de muitos organismos. Contudo, podem causar algum tipo de distúrbio severo, tanto pelo excesso quanto pela deficiência;

Elementos não essenciais como Ti e Si não desempenham papel fundamental no desenvolvimento dos organismos;

Elementos tóxicos como Cd, Hg, Tl, Pb, Sn, Sb, As são nocivos à saúde, mesmo em concentrações pequenas.

3.1 FONTES NATURAIS

Grandes quantidades de vários elementos são introduzidas naturalmente no ambiente, e a principal fonte natural de metais para o ambiente é oriundo de material crustal, que por sua vez, é intemperizado (dissolvido) ou erodido (particulado) na superfície da Terra ou lançado na atmosfera terrestre por meio das atividades vulcânicas. Além disto, essas fontes representam 80% de todas as fontes naturais, enquanto incêndios florestais e fontes biogênicas representam os 10% restantes (Nriagu 1990b). Ainda segundo este autor, as partículas que são liberadas pela erosão entram na atmosfera como poeira levada pelo vento, e outras partículas são liberadas pela vegetação.

Os teores naturais de metais em solos estão relacionados à matriz mineralógica e a suscetibilidade dos minerais aos agentes de intemperismo. O intemperismo estabelece novas relações de equilíbrio para os minerais de origem geológica sob novas condições ambientais, caracterizadas por abundância de oxigênio e água, baixas pressões e temperaturas, fazendo com que as rochas e minerais sofram impacto da ação intempérica, estabelecendo novas relações de equilíbrio com o ambiente. Desta forma, os metais são liberados como soluções no solo e se redistribuem entre seus constituintes (Oliveira & Marins 2011).

Os efeitos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são caminhos prováveis para a redistribuição de metais no ambiente (Bruand 2002). Esta redistribuição lateral e/ou vertical ocorre tanto na forma física quanto química devido a ação da água em resposta ao regime pluvial, escoamento através da vegetação, escoamento superficial em resposta a declividade do terreno no solo e pela evaporação (Cornus *et al.* 2005).

A atmosfera contribui significativamente para o “*input*” de metais para o ambiente marinho. Contudo, as trocas gasosas que ocorrem entre esses compartimentos favorecem o transporte de metais na interface oceano-atmosfera e alguns metais como o Fe, Al, Co, Cu, Mn, Pb, V, Zn, Sc e Mg apresentam alteração nas suas concentrações (Chester 1990).

3.2 FONTES ANTROPOGÊNICAS

Além da contribuição natural da matriz mineral, os metais podem ser derivados de fontes antrópicas. Em áreas com pouca concentração de metais, refletem a constituição mineral da rocha matriz, porém estas concentrações podem ser superiores aos valores de *background*. Isto ocorre devido aos processos de desenvolvimento industrial e urbano, que por sua vez, lançam quantidades significativas de compostos químicos no ambiente (Oliveira & Marins 2011).

Existe uma infinidade de emissões antrópicas de metais para o ambiente. Os metais podem ser oriundos do “*runoff*” urbano, dos insumos utilizados na agricultura, da pecuária e de alterações no uso do solo, após a substituição da vegetação nativa (Lacerda *et al.* 2004).

A queima do carvão mineral e petróleo nas grandes cidades industrializadas liberam vários metais (Hg, Pb, Cr, Zn, Tl, Ni, V, Cd) para o ambiente em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido na atmosfera, assim como efluentes gasosos, líquidos e os resíduos sólidos (Santi & Sevá-Filho 2004, Milanez 2007).

O descarte irregular de resíduos urbanos e industriais, além de efluentes, também são fontes de metais para o ambiente. Essas fontes ocorrem de forma pontual, com uma grande área de descarga e concentração de contaminantes. No caso de fontes difusas (não pontuais), a fonte de contaminação é difícil de ser determinada, pois se propagam por áreas extensas e são originadas a partir da deposição atmosférica, atividades agrícolas e mineração (Sörme & Lagerkvist 2002).

De acordo com Callender (2003), as principais vias de incorporação de metais nos solos, sedimentos, água e ar são o transporte atmosférico e fluvial. As emissões dos metais para o ar e água são quantidades significativas dos metais extraídos da crosta terrestre através da mineração. Estes minérios são refinados pelos processos de fundição e liberam grandes quantidades de resíduos metálicos para o meio ambiente, caracterizando uma fonte primária. Os metais relativamente puros são incorporados a diversos produtos tecnológicos, e quando descartados de forma inadequada, produzem uma fonte secundária. Além do mais, os metais podem ser incorporados natural ou tecnologicamente aos alimentos, e quando consumidos e descartados, podem resultar em fonte de metais para o meio aquático (esgotos residuais), solos e sedimentos. A tabela 2 apresenta as possíveis fontes antropogênicas dos metais estudados neste trabalho.

Tabela 2 - Fontes antropogênicas de metais para o ambiente.

Fontes antrópicas	Metais ^{a, b}
Metalurgia	Cr, Pb, Ni e Zn
Tintas	Cr, Cu, Zn e Pb
Galvanoplastia	Cr, Zn e Ni
Fertilizantes	Cr, Ni, Pb e Zn
Pesticidas	Cu, Pb e Zn
Componentes elétricos	Zn, Cr e Cu
Baterias	Pb, Zn e Ni
Catalizadores	Ni
Queima de combustíveis fósseis	Pb, Zn, Cr e Cu
Indústria petrolífera	Pb e Ni
Bloqueadores solares	Zn
Desodorantes	Zn
Curtimento de couro	Cr
Agentes antidetonantes	Pb
Impressão gráfica	Pb, Zn e Cr
Desgaste de pneus automotivos	Zn
Efluentes industriais	Cu
Esgotos domésticos	Cu
Ligas dentárias	Cr, Zn e Ni

Fonte: ^aAlloway & Ayres (1993), ^bAzevedo & Chasin (2003).

3.3 METAIS INVESTIGADOS

3.3.1 Chumbo (Pb)

Uma das maiores fontes naturais de chumbo são as emissões vulcânicas e o intemperismo químico. A galena (PbS) é um mineral típico de chumbo que sob a ação do oxigênio é convertido em óxido (PbO). As principais fontes antrópicas são as indústrias petrolíferas, acumuladores (baterias), eletrodeposição, metalúrgicas, tintas, agentes antidetonantes e bélicas (WHO 1995, Costa 2008, Nascimento 2008, Shriver & Atkins 2008).

De acordo com Nascimento (2008), o Pb é encontrado em sistemas aquáticos (lagos, rios e oceanos) proveniente da atmosfera ou escoamento superficial do solo, com origem de fontes naturais ou antrópicas. Este metal presente na superfície das águas é adsorvido aos sólidos em suspensão e nos sedimentos. Ainda segundo a autora, a maior parte desse Pb está na forma insolúvel, e que consiste em partículas de carbonato de chumbo e óxi-hidróxidos de chumbo incorporados no material que foi lixiviado do solo.

As concentrações de Pb em sedimentos costeiros e estuarinos estão associados principalmente às partículas finas e ao conteúdo de matéria orgânica (Alves *et al.* 2001). Em sedimentos oxidados, o Pb, está associado aos óxidos de Fe-Mn que cobrem as partículas de argila, estas por sua vez, apresentam forte correlação positiva entre as concentrações de alumínio e de chumbo nos sedimentos (Loring 1982, Schropp *et al.* 1990, Oliveira *et al.* 2009).

A estimativa anual de fonte antropogênica de Pb na China de 1990 – 2009 indicou cerca de 200.000 toneladas (Li *et al.* 2012). Uma reação associada a isto é o uso deste elemento como aditivo de gasolina para motores de veículos, sendo a principal fonte de contaminação ambiental global deste elemento, representando 60% de todas as emissões. Apenas em 1995 foi adotado o uso de combustíveis com baixo nível de Pb ou sem Pb. Após esta mudança as emissões antrópicas diminuíram 50% (Eichler *et al.* 2015, Chrastný *et al.* 2018, Zhang *et al.* 2019).

3.3.2 Cobre (Cu)

O Cu é encontrado na natureza na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. As principais fontes naturais de cobre são vulcões, processos biogênicos, incêndios e as névoas aquáticas. Os ventos atuam como fatores importantes na distribuição deste metal para a

atmosfera (Azevedo & Chasin 2003). As principais fontes antrópicas de Cu são as atividades de mineração, metalurgia e incineração de resíduos sólidos (Rehman *et al.* 2019). Os principais minerais contendo Cu são: a malaquita, calcopirita e calcocita.

A precipitação e o fluxo das águas capazes de transportar partículas auxiliam na distribuição de cobre para o meio ambiente. Em sedimentos marinhos, os organismos mortos são importantes fontes de cobre (Azevedo & Chasin 2003). Em estuários, o cobre aparece principalmente em sua forma solúvel como Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$, e sua concentração depende de fatores como pH, potencial redox da água, de cátions (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) e de alguns ânions formadores de compostos cúpricos (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) (Quinágua 2006). O cobre em sedimentos liga-se primeiro à matéria orgânica e sofre influência de sulfetos em sua disponibilidade, sendo este um fator fundamental no controle de toxicidade de vários metais (Padial 2008).

O cobre pode também estar presente em tintas anti-incrustantes, fungicidas, combustíveis fósseis, mineração, efluentes industriais e esgoto doméstico não tratado, sendo estas, possíveis fontes antropogênicas de liberação de cobre para o meio ambiente (Williams & Block 2016).

3.3.3 Cromo (Cr)

O Cr pode ser encontrado naturalmente em rochas, plantas, animais, solo, névoas vulcânicas, onde a cromita (FeOCr_2O_4) é o composto mais abundante, contendo 40% a 50% de cromo (Corrêa 2012). O Cr pode ser encontrado na atmosfera como aerossol. O Cr (VI) solúvel e não adsorvido é lixiviado do solo para águas profundas e quanto maior for o pH deste solo, maior será a lixiviação do cromo. Grande parte do Cr que é liberado na água acaba se depositando nos sedimentos (Azevedo & Chasin 2003).

O cromo é utilizado na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil, em alguns tipos de aço inox, em cromações (galvanoplastia), curtumes, pigmentos, tintas, preservativos para madeira, fertilizante. As principais fontes de cromo para estuários são a descarga direta de efluentes de atividades industriais, portuários e áreas urbanas (Azevedo & Chasin 2003, Duquesne *et al.* 2006).

Quando presente no ambiente, a sua mobilidade está relacionada ao seu estado de oxidação, onde os óxidos de manganês favorecem a oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} , sendo a espécie hexavalente que apresenta a mobilidade alta devido a sua maior solubilidade, sendo extremamente tóxica para a saúde humana. Enquanto a matéria orgânica e/ou pH reduzem o Cr^{6+} para Cr^{3+} , principalmente na presença de íons sulfeto e Fe^{2+} , em condições anaeróbias (Matos *et al.* 2008, Corrêa 2012).

3.3.4 Níquel (Ni)

O Ni é um metal que ocorre naturalmente na crosta terrestre e seus principais minerais são a garnierita ($(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$) e a nicolita (NiAs). Na maior parte, o níquel ocorre associado ao ferro, magnésio, minerais de rochas ígneas e metamórficas. Em fontes naturais o níquel é encontrado na forma de óxido, enquanto o níquel (metal) na forma de poeira é oriundo de vulcões e queimadas. Os solos e vulcões contribuem com 40% a 50% do níquel no ambiente (Azevedo & Chasin 2003, Quinágua 2006).

O níquel é utilizado em ligas metálicas, principalmente nas indústrias de aço inoxidável. Algumas fontes antrópicas de níquel são as galvanoplastias, as fundições de Cu-Ni usadas para equipamentos de dessalinização de água do mar, nas indústrias químicas, refinarias de petróleo, baterias, catalizadores, aterros e incineração de resíduos e fertilizantes (Reimann & Caritat 1998, Azevedo & Chasin 2003).

O Ni presente no ambiente aquático é oriundo da remoção a partir da atmosfera por deposição seca e úmida natural e antropogênica; através das erosões do solo e de rochas; lixo doméstico e industrial (Azevedo & Chasin 2003).

A maior parte do níquel é encontrado na forma particulada, ocorrendo grande deposição em estuários. Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas com material orgânico; enquanto nos sedimentos, pode ser depositado na forma de precipitados, complexos, adsorvidos sobre a argila e agregados à biota. Em sedimentos oxidados, o níquel se liga aos óxidos de Fe-Mn, ácidos fúlvicos e húmicos; e em sedimentos anóxicos, o metal se liga aos sulfetos (Wood 1987, Azevedo & Chasin 2003).

3.3.5 Zinco (Zn)

Os minerais típicos de zinco são a blenda (ZnS), smithsonita (ZnCO₃), zincita (ZnO), entre outros (Azevedo & Chasin 2003). Os ventos podem levantar poeiras do solo e transportar o zinco ligado as partículas na atmosfera e transportá-las para a água por deposição úmida (chuva e neve) ou seca (deposição em água e superfície do solo). O zinco em ambientes aquáticos está presente nos sedimentos por adsorção sobre ferro e óxido de manganês, argilominerais e materiais orgânicos. Os contaminantes que entram no ambiente aquático podem se associar ao sedimento e permanecer neles até que sofram algum tipo de perturbação como processos de dragagem, permitindo que estes contaminantes voltem a coluna d'água (Azevedo & Chasin 2003).

A maior parte do Zn presente em lagos e rios é depositado no fundo e uma pequena parte permanece dissolvida na água ou permanecem em suspensão. Este zinco dissolvido pode aumentar com a acidez das águas (ATSDR 1994)

O zinco é muito utilizado na galvanização por possuir propriedades anticorrosivas, na produção de ligas metálicas, componentes elétricos e alguns dispositivos domésticos, pigmentos em tintas e borrachas, bloqueadores solares e desodorantes, enquanto o cloreto de zinco é o principal constituinte na fumaça de bombas. Em estuários, o zinco de origem antropogênica é derivado da queima de combustíveis fósseis e desgastes de pneus automotivos (Azevedo & Chasin 2003, Baptista Neto *et al.* 2013).

Em sedimentos oxidados, o zinco está associado aos óxidos de Fe e Mn, enquanto em sedimentos reduzidos o zinco encontra-se associado a sulfetos e a matéria orgânica. O pH, a adsorção pelas argilas, a presença de óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica atuam como barreiras geoquímicas para o zinco (Rosental *et al.* 1986, Reimann & Caritat 1998).

3.4 COMPORTAMENTO DOS METAIS NOS ESTUÁRIOS

3.4.1 Coluna de Água

Uma das principais vias de entrada de metais em sistemas estuarinos é a partir do aporte da drenagem continental de corpos hídricos. Na coluna de água, os metais estão sujeitos a inúmeros processos físicos, químicos e biológicos, sendo controlados pela hidrodinâmica do

ambiente, resultando na mudança de sua partição geoquímica, estabelecendo um estado de equilíbrio entre as fases particuladas e dissolvidas (Church & Scudlark 1998). A Fig. 1 ilustra o transporte de metais em estuários.

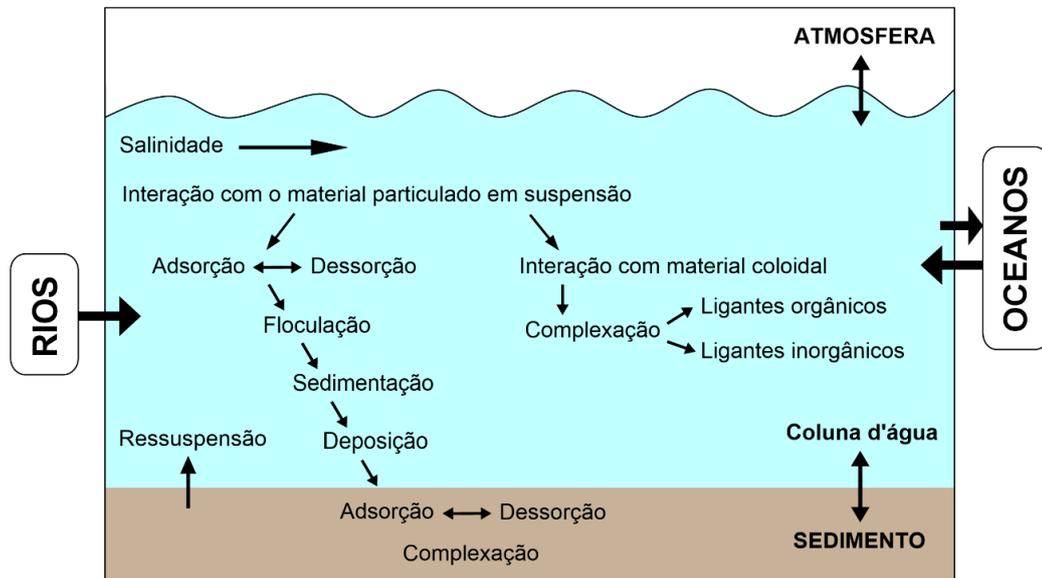


Figura 1- Esquema representativo da distribuição de metais em estuários. Fonte: Oliveira & Marins (2011).

Os metais na fase particulada estão associados as partículas sólidas em suspensão presentes no estuário por meio de processos de adsorção, floculação e sedimentação, podendo depositar no sedimento de fundo. Contudo os metais podem retornar à sua forma dissolvida por intermédio da mineralização realizada pela biota, dessorção ou ressolubilização, ou ainda serem remobilizados para a coluna d'água através da ressuspensão dos sedimentos por processos como a bioturbação e diagênese (Machado 2007). O processo de adsorção geralmente é predominante devido à forte afinidade com óxi-hidróxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e argilominerais, e conseqüentemente, os metais tendem a se acumular nos sedimentos de fundo (Mallmann & Schenato 2008).

Na fração dissolvida, pode ocorrer a complexação de metais por ligantes orgânicos (ex. matéria orgânica dissolvida), inorgânicos (ex. carbonatos, hidroxilas, sulfetos) ou ainda ser incorporado por organismos. Dependendo do tipo de equilíbrio existente entre as fases particuladas e dissolvidas, esta última, circula no estuário e pode receber contribuições de metais provenientes de áreas da interface água-sedimento (Cabelo-García & Prego 2003).

Por se tratar de uma zona de mistura entre águas doce e salina, o estuário resulta em um gradiente físico-químico sujeito a variações contínuas de matéria e energia, além de funcionar como um filtro químico, físico e biológico, podendo alterar tanto a composição do material dissolvido quanto o particulado do transporte fluvial para o marinho (Oliveira 2012). Durante a mistura de água doce e marinha, alguns elementos como o Li, Ba, Na, K, Mg, Ca, Rb, Cs e Tl, não precipitam ou não são dissolvidos, apresentando um comportamento conservativo. Por outro lado, elementos como Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Se, As, Ge, Ag, Cd, Co, Pb, Ta, V, Sr e terras raras, a dinâmica estuarina propicia um ambiente marcado por reações químicas e biológicas que são responsáveis pelo aumento ou diminuição de suas concentrações, dependendo da precipitação e/ou redissolução durante o processo de mistura, apresentando comportamento não conservativo (Sodré *et al.* 2001).

Este comportamento conservativo ou não conservativo pode ser investigado mediante análise da concentração do metal em função da salinidade, em razão da salinidade ser uma propriedade conservativa de uma massa d'água (Church & Scudlark 1998). Esta avaliação em ambientes estuarinos é ilustrada na Fig. 2.

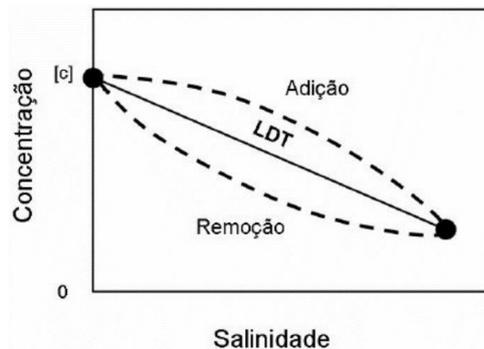


Figura 2 - Comportamento conservativo e não conservativo de metais em estuários. Linha contínua - linha de diluição teórica (LDT) indica a diluição ideal de um metal dissolvido em função do gradiente de salinidade. Linhas tracejadas indicam os efeitos de adição ou remoção de metais na mistura de águas doces e marinhas em um estuário. Fonte: Oliveira & Marins (2011).

Durante o processo de mistura estuarina o metal apresenta comportamento conservativo se a sua concentração variar de forma linear em função do gradiente de salinidade, como observado na linha de diluição teórica (LDT) na Fig. 2. Contudo, se a concentração do metal de interesse não apresente uma variação linear com a salinidade, e resulte em uma linha curva, o metal apresenta comportamento não conservativo, indicando um processo de adição ou remoção deste metal durante a mistura entre as águas doces e marinhas (Church & Scudlark 1998).

De acordo com Cabelo-García & Prego (2003), o processo de adição pode liberar o metal para o meio devido a perturbação dos sedimentos pela ação da maré ou organismos bentônicos, dessorção do metal das partículas em suspensão ou a partir de fontes antrópicas. Os processos de remoção de metais podem ocorrer por interações biológicas, floculação de material coloidal contendo metais e por adsorção em partículas sólidas.

3.4.2 Sedimentos

Os sedimentos são produtos do intemperismo que as rochas sofrem durante seu ciclo de transformações e estes sedimentos são constituídos por materiais orgânicos e inorgânicos. A parte orgânica tem proveniência da ação de seres vivos (vegetais e animais). Por outro lado, a parte inorgânica é uma mistura de minerais, representando argilas, siltes e areias originados da alteração das rochas (Ribeiro 2002).

Os sedimentos possuem um papel importante nos ambientes aquáticos por serem fontes de alimentos e hábitat para a fauna. Também são responsáveis pela turbidez presente nos corpos hídricos, além da alta capacidade de retenção e acumulação de espécies orgânicas (ex. inseticidas) e inorgânicas, como os metais (Förstner *et al.* 1995).

A entrada de sedimentos que chegam nos estuários pode ter origem desde a lixiviação da bacia de drenagem, da plataforma continental, da atmosfera, de erosões que ocorrem dentro do próprio estuário e de atividades biológicas (Miranda *et al.* 2002). As características do estuário favorecem a deposição e acúmulo dos metais, resultando em concentrações elevadas desses elementos (Salomão *et al.* 2001).

Conforme descrito por Förstner & Patchineelam (1981), a deposição de sedimentos em ambientes aquáticos ocorre a partir de quatro mecanismos básicos:

- (1) Transporte e deposição pelos minerais detríticos provenientes de rochas, solos, resíduos orgânicos;
- (2) Sorção e troca de cátions tomando lugar em substâncias constituídas de grãos finos; havendo agregação de metais devido a superfície de contato ser maior;
- (3) Aumento de pH que em regiões estuarinas promove a formação de hidróxidos de metais e carbonatos. Aumento da salinidade, causando instabilidade dos colóides, pela

adsorção de íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas superfícies de partículas orgânicas ou hidróxidos de ferro III. Isto resulta na coagulação destes materiais e sua precipitação, podendo implicar na co-precipitação de outros metais;

- (4) Em águas ricas de matéria orgânica, a solubilidade será feita pela combinação de processos de complexação e redução.

Sedimentos são utilizados como indicadores ambientais em razão da sua capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação (Oliveira & Marins 2011). A análise de sedimentos pode ser útil no rastreio de possíveis fontes de contaminação ou como forma de monitorar contaminantes em uma determinada área (Garcia *et al.* 2011).

3.4.3 Biota

A bioturbação provocada pela fauna bentônica (principalmente crustáceos) tem influência na remobilização dos sedimentos, podendo afetar as características geoquímicas e físicas do sedimento. Por meio das galerias escavadas nos sedimentos, o oxigênio é transferido ao substrato anaeróbico e a ventilação resultante da ação da água oxigenadas pode causar um aumento das concentrações de metais oxidados nos sedimentos superficiais (Clark *et al.* 1998).

Conforme Machado *et al.* (2014), os manguezais podem promover a formação de pirita como resultado da decomposição anaeróbia da matéria orgânica acumulada através da redução do sulfato bacteriano nos solos. A oxidação da pirita por processos aeróbios e anaeróbios pode afetar o seu papel como sumidouro de metais, tornando assim, a produção de pirita importante para a retenção de metais dentro desses ambientes, e suas associações com o enxofre contribuem na determinação do papel do manguezal como sumidouro de metais.

3.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE METAIS

Para a determinação do nível de poluição de metais em ambientes marinhos é necessário identificar os valores naturais destes metais, isto é, conhecer suas concentrações em períodos

pré-industriais (Salomons & Forstner 1984). Estes valores são conhecidos como nível de “background” e podem ser definidos com base em testemunhos, cujos sedimentos foram depositados em um período anterior a ocorrência de contaminação antrópica na região. Estes valores evidenciam o enriquecimento de metais nos sedimentos em relação a períodos anteriores a ação antrópica, permitindo assim, identificar o nível de poluição na área (Marins *et al.* 2004).

Os sedimentos de fundo atuam como um reservatório de elementos químicos, podendo servir como uma possível fonte de contaminação da coluna d’água e biota (Santos *et al.* 2006). Análises mais precisas e detalhas das características dos sedimentos, contribuiu para uma nova área de pesquisa denominada “qualidade dos sedimentos” integrando a sedimentologia, hidrologia, biologia e química (Poletto & Merten 2008). A informações obtidas a partir da qualidade dos sedimentos podem indicar, se os sedimentos estão contaminados por substâncias tóxicas ou bioacumulativas como metais, PAHs, pesticidas e produtos químicos orgânicos (EPA 2002).

Diversos Guias de Qualidade de Sedimentos (GQS) foram estabelecidos desde a década de 1980, cada um integrando diferentes critérios, fatores e abordagens para tentar explicar as diversas condições em que ocorre a contaminação de sedimentos. Geralmente, essas abordagens podem ser divididas em duas categorias principais: relações empíricas que determinam as concentrações de contaminação de sedimentos nas quais ocorrem respostas tóxicas; e relações teóricas (partição de equilíbrio) que descrevem a biodisponibilidade de contaminantes (Burton Jr. 2002).

Estes GQS foram utilizados na interpretação de dados históricos, identificação de problemas potenciais, e projetar programas de monitoração, e classificar possíveis áreas contaminadas, e empregar decisões a respeito da necessidade de efetuar estudos com mais detalhes (Souza 2009).

A determinação em prever a ausência ou a presença de toxicidade em sedimentos é um ponto crítico durante avaliação da qualidade dos sedimentos, pois cada GQS apresenta certas vantagens e limitações que influenciam sua aplicação na avaliação da qualidade de sedimentos (USGS 2000).

Os GQS mostram a ligação entre os efeitos adversos na biota por meio do índice de mortalidade de anfípodas e o intervalo de concentração de um determinado poluente, onde a toxicidade dependerá da magnitude desse poluente (Lima 2008). Krantzberg *et al.* (1999) ressaltam que estes testes de toxicidade empregados nos GQS podem não ser representativos para todas as espécies dos ecossistemas, assim como, não fazem diferença entre contaminações por causas antrópicas ou naturais. Ainda assim, os dados químicos não demonstram o quanto os contaminantes estão biodisponíveis.

O NOAA desenvolveu um GQS informal como uma ferramenta interpretativa, devido às dificuldades em estimar a significância toxicológica de concentrações químicas em sedimentos. Contudo, o NOAA enfatiza que seu guia não é usado como uma norma regulatória, mas uma referência na avaliação da qualidade dos sedimentos (NOAA 2005).

Os valores do GQS do NOAA baseiam-se no recolhimento, avaliação e análise de dados provenientes de uma variedade de fontes de informações na América do Norte. Ele busca estabelecer relações entre as concentrações de contaminantes associados à sedimentos e seus possíveis efeitos adversos na biota (EPA 2002).

Conforme o NOAA (2005), os parâmetros para determinar o risco dos sedimentos são baseados em duas aproximações: empírica e estatística, com objetivo de relacionar a contaminação dos sedimentos e as respostas tóxicas. Os índices para a avaliação da qualidade de sedimentos foram baseados na frequência de distribuição e impactos químicos presentes, porém, não apontam a causa e efeito desses contaminantes.

Os índices de Nível de Efeito Provável (*Probable Effects Levels* – PEL) e Nível de Efeito Limiar (*Threshold Effects Levels* – TEL) são uma evolução de vários índices desenvolvidos pelo NOAA. Eles incorporam valores de concentração dos poluentes associados a níveis de efeito adverso à biota apresentados na Tab. 3 (EPA 2002). Desta forma, para Mozeto *et al.* (2006), os GQS de limiar de efeitos realizam previsões de toxicidade para a fauna dos sedimentos. Contudo, não apresentam especificações sobre as variações de biodisponibilidade dos contaminantes.

Tabela 3 - Valores de referência para qualidade de sedimentos recomendado pela NOAA.

Metais	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
TEL	30,2	18,7	52,3	15,9	124
PEL	112	108	160	42,8	271

Fonte: Buchman (2008).

O GQS do NOAA determina intervalo de concentrações onde os efeitos tóxicos de metais podem ocorrer e conforme descrito por EPA (2002), as substâncias com concentrações abaixo do TEL são consideradas como de baixa preocupação em relação a sua toxicidade à organismos bentônicos. Por outro lado, substâncias onde as concentrações são superiores ao PEL são consideradas substâncias com elevada preocupação. Já aquelas que possuem concentrações entre o TEL e o PEL devem ser consideradas como de preocupação moderada.

Para utilização dos indicadores de poluição é necessário a comparação dos metais com níveis de referência do período pré-industrial. Na Tab. 4 são apresentados alguns valores de referência para os metais analisados neste trabalho.

Tabela 4 - Estimativa da composição de elementos-traço na crosta continental superior, argilas australianas pós-arqueanos (PAAS) e background local da Baía de São Marcos.

	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Crosta Continental¹	92	28	47	17	67
PAAS²	110	50	55	20	85
Background local³	43,50	13,70	18,15	13,90	46

Fonte: ¹Rudnick & Gao (2003), ²Taylor & McLennan (1985), ³Leite (2023).

3.5.1 Fator de enriquecimento (FE)

É um parâmetro de avaliação de poluição proposto por Buat-Menard (1979) utilizado para mostrar o grau de enriquecimento e a contaminação por metal em um determinado local. Esta técnica é realizada normalizando as concentrações de metais, considerando as características sedimentológicas dissimilares dos sedimentos. O alumínio é o principal elemento metálico encontrado na crosta terrestre; sua concentração é alta em sedimentos e não é afetada por fatores antrópicos (Tavakoly Sany *et al.* 2013). O FE foi calculado de acordo com Sutherland (2000) a partir da equação 3.

$$FE = \frac{\left(\frac{C_{metal}}{Al}\right)_{sedimento}}{\left(\frac{C_{metal}}{Al}\right)_{background}} \quad (3)$$

Onde $(C_{metal}/Al)_{sedimento}$ é a concentração do metal na amostra de sedimento; $(C_{metal}/Al)_{background}$ é o valor da proporção natural do metal para o Al elemento normalizador. Quando o $EF > 1$, o metal no sedimento é de origem antropogênica. A Tab. 5 mostra as categorias dos fatores de enriquecimento usados por Diop *et al.* (2013).

Tabela 5- Classificação do fator de enriquecimento - FE.

Contaminação de sedimentos	FE
Baixo enriquecimento	≤ 2
Moderadamente enriquecimento	2 - 5
Alto enriquecimento	5 - 20
Muito alto enriquecimento	20 - 40
Extremamente enriquecimento	> 40

Fonte: Diop *et al.* (2015).

3.5.2 Índice de geoacumulação (I_{geo})

É semelhante ao EF e pode ser usado como estimativa da extensão do acúmulo de metais. Müller (1969) definiu este índice ao descrever a acumulação de metais nos sedimentos do rio Danúbio e foi usado como critério para avaliar a intensidade da poluição por metais através da equação 4.

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad (4)$$

C_n é a concentração de um metal medido e B_n representa o valor de baseline ou referência local de um metal. O valor do background do elemento é multiplicado por 1,5 para minimizar o impacto do enriquecimento litogênico e o enriquecimento causado pela entrada de sedimentos de múltiplas fontes. A Tab. 6 mostra as classes de contaminação proposta por Müller (1969).

Tabela 6- Classificação do índice de geoacumulação - I_{geo}.

Contaminação de sedimentos	I_{geo}
Não poluído	0
Não poluído a moderadamente poluído	0 - 1
Moderadamente poluído	1 - 2
Moderadamente a fortemente poluído	2 - 3
Fortemente poluído	3 - 4
Fortemente a extremamente poluído	4 - 5
Extremamente poluído	≥ 5

Fonte: Wang *et al.* (2015).

3.5.3 Fator de contaminação (FC)

Para descrever a contaminação de substâncias tóxicas em lagos e sub-bacias, Hakanson (1980) definiu um fator de contaminação que é obtido dividindo a concentração de cada metal no sedimento pelo background de acordo com a equação 5. Este fator foi empregado para avaliar o potencial de poluição nos sedimentos (Tab. 7).

$$FC = \frac{C_e}{C_b} \quad (5)$$

Tabela 7- Classificação do fator de contaminação - FC.

Contaminação de sedimentos	FC
Contaminação baixa	< 1
Contaminação moderada	1 – 3
Contaminação considerável	3 – 6
Contaminação muito alta	> 6

Fonte: Hakanson (1980).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 454, publicada em 08 de novembro de 2012, prevê que a caracterização química do material a ser dragado em água jurisdicionais do Brasil deve determinar as concentrações das substâncias poluentes contidas na fração total da amostra. Esta resolução revogou a Resolução CONAMA 344/2004,

que estabelecia diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material dragado em águas de jurisdição brasileira (Frohlich *et al.* 2015).

A Resolução CONAMA 454/12 considera como material dragado aquele material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente de atividades de dragagens, a não ser que esse material constitua bem mineral. São adotados níveis de classificação como critério de qualidade para a caracterização química do material dragado, e estão divididas em: **Nível 1** que são valores abaixo do qual é previsto baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; e **Nível 2** são valores acima do qual é provável ocorrer efeito adverso à biota.

Em águas sob jurisdição nacional, a Resolução CONAMA 454/12 estabelece valores orientadores para caracterização do material dragado (Tab. 8). Contudo, os valores definidos não representam “valores de corte”, e sim, valores de referência utilizados em gerenciamento adequado das atividades de dragagem. Para Lima (2008), isto deve ser levado em consideração com o propósito de evitar interpretações equivocadas. Por este motivo, a Resolução CONAMA 454/12 assume que os valores basais de uma determinada área, prevalecem sobre os valores orientadores sempre que aqueles se apresentarem mais elevados.

Tabela 8- Valores orientadores de material a ser dragado pela Resolução CONAMA N°452/2012.

Níveis de classificação do material a ser dragado (material seco em mg/kg)				
Metais	Água Doce		Água Salina/Salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Arsênio	5,9	17	19	70
Cádmio	0,6	3,5	1,2	7,2
Chumbo	35	91,3	46,7	218
Cobre	35,7	197	34	270
Cromo	37,3	90	81	370
Mercúrio	0,1	0,486	0,3	1,0
Níquel	18	35,9	20,9	51,6
Zinco	123	315	150	410

Fonte: (CONAMA 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área estudada está localizada no Complexo Estuarino de São Marcos (CESM), comumente conhecido como Baía de São Marcos (BSM), situado no Estado do Maranhão, sendo delimitado pelo continente, a oeste; pela Ilha de São Luís, a leste e pela foz do rio Mearim, ao sul (Fig. 3). O CESM possui orientação principal NE-SW, com aproximadamente 130 km de comprimento e trechos com mais de 20 km de largura. Junto com a Baía de São José compõe a unidade morfológica conhecida como Golfão Maranhense, abrangendo estuários, estreitos, enseadas, pequenos rios e muitas ilhas, além de grandes áreas de planícies de maré colonizadas por vegetação de manguezal (El-Robrini *et al.* 2015).

A morfologia da BSM integra dois tipos de costas: ao nordeste, uma costa subretilínea com a formação de falésias esculpidas na Formação Itapecuru, dunas e praias arenosas ao norte de São Luís; a sudoeste, uma costa recortada por canais e planícies de marés colonizadas por mangues (El-Robrini *et al.* 2005). O CESM está inserido em uma região conhecida como Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia (CMMA), onde pode ser observado trechos da costa se alternando entre dunas, praias arenosas dissipativas e falésias sedimentares (El-Robrini *et al.* 2015, Souza-Filho 2005).

O CESM tem grande importância na navegação marítima entre São Luís e o oeste do Maranhão, pois apresenta um canal bem definido e profundo, servindo de via navegável para navios com grandes calados (Santos *et al.* 2004). Essa configuração permitiu que a atividade portuária se tornasse a principal atividade econômica da região, onde em uma de suas margens está localizado o Complexo Portuário de São Luís (CPSL) que abrange três portos: Terminal Marítimo de Ponta da Madeira (TMPM) que pertence a Vale S.A. (Fig. 4); o Porto do Itaqui, da Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP) (Fig. 4), o Terminal da Alumar, do Consórcio de Alumínio do Maranhão (Milen *et al.* 2006). O CPSL é o segundo maior complexo portuário da América latina em termos de movimentação de carga, especialmente minério de ferro (Salin 2016).

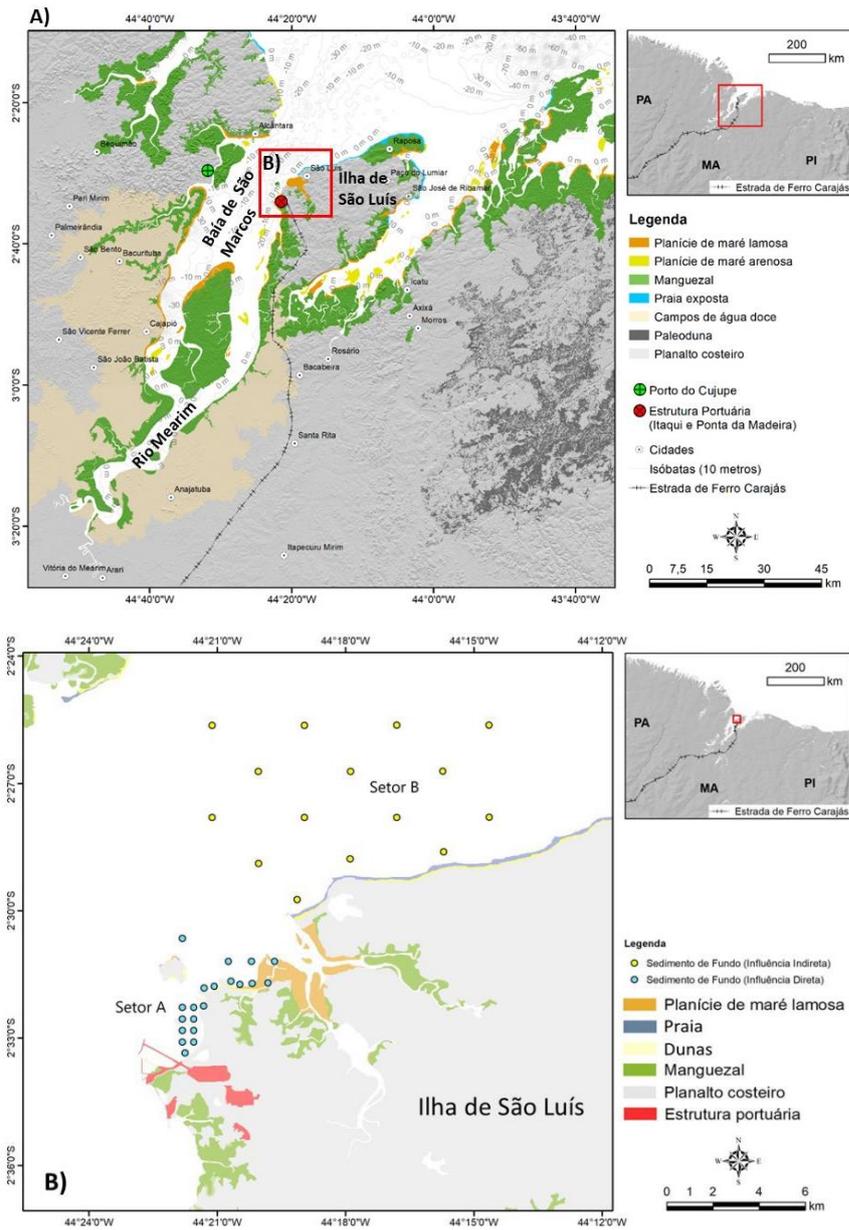


Figura 3- Mapa de localização de estudo. A) Contexto regional da área de estudo onde é possível localizar o Rio Mearim, a Baía de São Marcos, a Ilha de São Luís e os ambientes costeiros adjacentes. B) Mapa da área de estudo em detalhe, ilustrando o setor portuário (Setor A) e urbano (Setor B) na Ilha de São Luís.

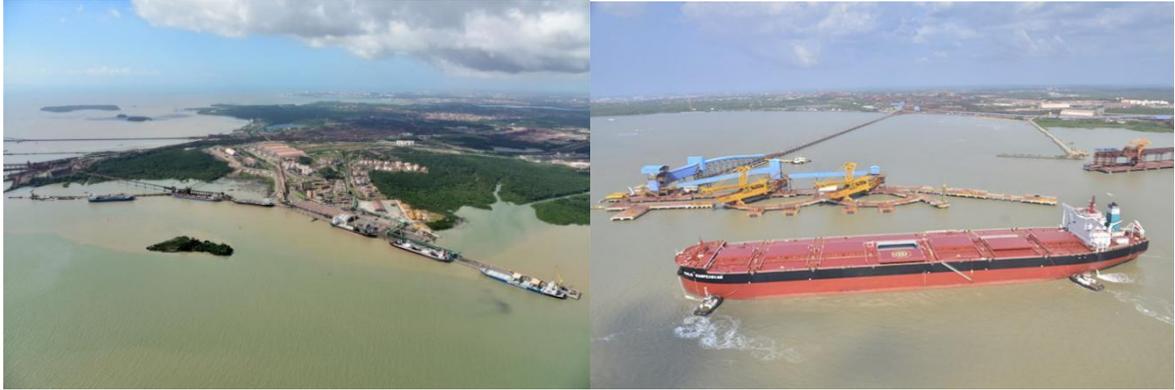


Figura 4- Terminal Marítimo de Ponta da Madeira - Pier IV (esquerda) e o Porto do Itaqui (direita). Fonte: Google.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

4.2.1 Geologia

A geologia da porção ocidental do Estado do Maranhão inserido no bioma amazônico, ocupando uma área de aproximadamente 114.944,2 km². As formações geológicas encontradas nessa área são representadas por rochas metavulcanossedimentares e metassedimentares do Cráton São Luís e Cinturão Gurupi, do Paleo ao Neoproterozóico (2.300 Ma a 542 Ma) (Santos *et al.* 2019), rochas sedimentares do Cretáceo do Grupo Itapecuru e do Neógeno do Grupo Barreiras (Rossetti 2001). Na Fig. 5 está um recorte do mapa geológico do Estado do Maranhão, onde é apresentada a geologia da área de estudo na BSM.

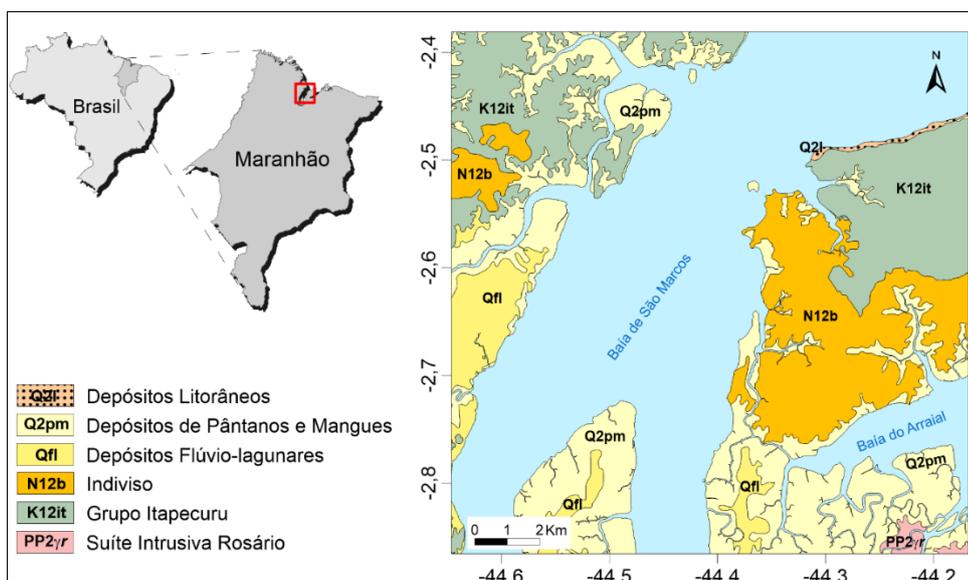


Figura 5- Mapa da geologia da área de estudo. Klein Fonte: Sousa (2012).

4.2.1.1 Suíte Intrusiva Rosário

Como descrito por Gorayeb *et al.* (1999), esta Suíte é composta por vários plútons com uma composição variada, possuindo rochas com coloração rósea e cinza, granulação grossa e com textura ígnea original parcialmente preservada. Esta formação compreende um conjunto de granitoides que são representados por tonalitos e granodioritos, circundados por quartzodioritos, monzogranitos, cortados por veios e diques leucotonalíticos. Apresenta idade de 2139 +/- 22 Ma, sendo correlacionáveis à Suíte Intrusiva Tromai (Gorayeb *et al.* 1999). Esta Suíte aflora nos municípios de Bacabeira e Rosário, e estas rochas são utilizadas como britas na construção civil.

4.2.1.2 Grupo Itapecuru

Compreende as formações Cujupe, Alcântara e Unidade Indiferenciada do Cretáceo da Bacia de São Luís (Rossetti & Truckenbrodt 1997, Rossetti 2001). O Grupo Itapecuru é composto por arenitos, argilitos, siltitos e conglomerados, oriundos da deposição de ambientes fluviais, deltaicos e lagunares variando de local para local (Lima & Leite 1978, Gonçalves & Carvalho 1996, Anaisse Junior 1999).

Neste Grupo é encontrado um grande conteúdo fossilífero, como impressões de folhas, palinórfos, peixes, bivalves, conchostráceos, ostrácodes, carófitas, carapaças de tartaruga, ossada de crocodilos, fragmentos de ovos, de dentes, ossos e pegadas de dinossauros (Santos & Carvalho 2009). O Grupo Itapecuru aporta altos teores de ferro para as águas subterrâneas, que apresentam uma concentração natural desse metal (Santos *et al.* 2019).

A Formação Alcântara possui um pacote de aproximadamente 30 m de espessura, constituída por arenitos, pelitos, calcários e conglomerados. Esta formação aflora em falésias costeiras no município de Alcântara e São Luís (Rossetti & Truckenbrodt 1997, Rossetti 2001). Possui arenitos com granulometria fina a média, bem litificados, cimentados por calcita, e apresentam estratificação cruzada do tipo swaley e hummocky, cruzada tabular, cruzada de grande escala e baixo ângulo, e laminações paralelas ondulantes (Rossetti & Truckenbrodt 1997, Rossetti 2001). As rochas são compostas por quartzo, palygorskita, dolomita, esmectita, ilita, caulinita e traços de feldspatos (Amorim & Angélica, 2011).

Para Santos; Carvalho (2009), a Formação Alcântara apresenta um registro fossilífero composto por pólenes, invertebrados marinhos (foraminíferos, gastrópodos, bivalves, vertebrados (peixes, tartarugas, crocodilos e dinossauros) e pistas e pegadas de dinossauros. Segundo Santos *et al.* (2019), as rochas dessas formações geológicas têm potencial para ocorrência de depósitos minerais e são empregados direto na construção civil como areia, laterita e piçarra.

A Formação Cujupe compreende uma sequência de arenitos intercalados a argilitos e conglomerados. Estes arenitos são caulínicos e com granulação fina a muito fina, bem selecionados, com coloração branca ou rósea a amarelada. Os argilitos possuem coloração brancas, cinza a violácea, e os conglomerados são intraformacional, com clastos de argila e matriz arenosa (Rossetti 2001). Esta formação possui aproximadamente 25 m de espessura, tendo como área tipo a estrada que liga a rodovia Pinheiro-Alcântara ao Porto de Cujupe (Rossetti & Truckenbrodt 1997).

4.2.1.3 Grupo Barreiras

Compreende arenitos mal selecionados, finos a grossos, variegados argilosos, com várias intercalações de folhelhos, além de fácies conglomeráticas (Aguiar 1971, Góes 1981). Esta unidade é datada do Neógeno e abrange o Bioma Amazônico Maranhense, principalmente, ao norte do estado (Santos *et al.* 2019).

O Grupo Barreiras aflora a noroeste do Golfão Maranhense e em trechos do litoral oriental. Estão depositados discordantemente sobre os sedimentos do Grupo Itapecuru, onde essa discordância erosiva é marcada por conglomerados finos e arenitos conglomeráticos (Igreja 1992, Santos *et al.* 2019). O contato do Grupo Barreiras com o Quaternário é marcado por uma discordância angular e erosiva, acompanhada ou/não por um nível laterítico (Ferreira Jr. 1996). Estes sedimentos do Grupo Barreiras são suscetíveis à erosão em forma de ravina e voçorocas, possuindo potencial mineral como fonte de insumo de areias e lateritas empregados na construção civil (Santos *et al.* 2019).

4.2.1.4 Depósitos de Pântanos e Mangues

Desenvolvem-se em ambiente estuarino, e sofrem inundações periódicas pelas macromarés que variam até 7 m na vertical. Apresentam coloração esverdeada, sedimentos argilosos e siltosos, lamosos, lodosos, e ricos em matéria orgânica. Estes depósitos são encontrados em toda a zona costeira do estado do Maranhão (Santos *et al.* 2019). Constituem planícies lamosas com até 27 km de largura, com uma área de aproximadamente 5.400 km² (Souza-Filho 2005). Estes depósitos apresentam constituição pelítica (argila e silte) de coloração cinza, plásticos, não adensados, maciços e bioturbados (Rodrigues *et al.* 1994a).

Possuem permeabilidade fraca, sendo caracterizado como um aquífero, que é uma formação geológica que pode armazenar água, mas a transmite lentamente (Santos *et al.* 2019). As áreas de mangues sofrem intenso desmatamento para uso da madeira, aterramento e/ou assoreamento, contaminação por esgotos *in natura*, ocupações espontâneas e outras (Brasil 2012).

Os depósitos de pântanos são salinos e são encontrados na costa oeste do Estado do Maranhão, principalmente na margem esquerda da Baía de São Marcos, em áreas comaltadas e alimentadas por sedimentos finos fluviais, provenientes da planície lamosa. São constituídos por siltes e argilas de coloração cinza escuro, ricos em fragmentos de matéria orgânica (Klein & Sousa 2012). Segundo a GEMA (2003), nestas áreas ocorre um acúmulo de cristais de sais durante o período seco, formando manchas no terreno naturalmente desnudas.

4.2.1.5 Depósitos Litorâneos

Englobam depósitos holocênicos de dunas costeiras, praias, planície arenosa e cordões litorâneos antigos distribuídos no litoral do Estado do Maranhão. Estes depósitos são encontrados na zona costeira maranhense como nas praias do Olha D'água a Panaquatira, na Ilha de São Luís; na Praia da Baronesa e Mamuna, em Alcântara (Santos *et al.* 2019).

Os depósitos de dunas costeiras ocorrem paralelamente a linha de costa, ao norte da Ilha de São Luís e nas ilhas ao longo do estado (Klein & Sousa 2012). São constituídos por areias quartzosas com granulometria muito fina, possuem estratificação cruzada e fitoturbação (Klein *et al.* 2008b). Enquanto, os depósitos de praia são encontrados em amplas zonas arenosas submetidas à ação das ondas de macromaré. São constituídos por areias quartzosas, de

coloração esbranquiçada, com granulometria fina a muito fina, bem selecionadas (Klein & Sousa 2012).

Os depósitos de cordões litorâneos antigos são encontrados na costa leste do Estado do Maranhão e em diversas ilhas ao longo da costa maranhense. São constituídos por conjuntos extensos de cordões arenosos subparalelos com morfologia linear ou curvada, encontrados na porção interna dos depósitos de mangue. São recobertos por vegetação esparsa, rasteira ou arbustiva, e separados entre si por estreitas faixas de depósitos lamosos recobertos por vegetação herbácea (Klein 2008b).

4.2.1.6 Depósitos Flúvio-Lagunares

São constituídos por sedimentos lamosos e arenosos, maciços, localmente bioturbada, de coloração cinza e plástica, sendo recobertos por vegetação ciperácea (Rodrigues *et al.* 1994a). São encontrados no extremo norte do Estado do Maranhão, na região do Golfão Maranhense e da Baixada Maranhense, nas planícies de inundação dos lagos Cajari, Penalva, Viana, Monção e outros (Santos *et al.* 2019).

Estão associados ao assoreamento do sistema de golfo, por decantação de carga suspensa, a partir de um evento transgressivo ocorrido no final do Pleistoceno, provocando o afogamento dos baixos cursos dos rios da região (Rodrigues *et al.* 1994a). São áreas consideradas muito férteis, com potencial pesqueiro, na criação de búfalos e plantações de arroz, algodão e melancia (Santos *et al.* 2019).

4.2.2 Hidrografia

O Estado do Maranhão detém de um grande potencial hídrico no país e, especialmente na região Nordeste, e suas bacias hidrográficas são de grandes dimensões e seus rios são permanentes. O Maranhão está inserido em três regiões hidrográficas e, são delimitadas dez bacias hidrográficas (sete de domínio estadual e três de domínio federal) e dois sistemas hidrográficos estaduais (UEMA 2016).

A bacia hidrográfica do rio Mearim apresenta uma área de 99.000 km², correspondendo a pouco menos de 30% do território estadual, possuindo grande contribuição para a BSM. O rio Mearim tem nascente nas encostas norte da Serra da Menina, em altitudes de aproximadamente 500 m, com um curso total de 930 km. Os principais rios que compõem a bacia hidrográfica do rio Mearim são o próprio rio Mearim, Pindaré, Grajaú, das Flores e o do Corda (SECID 2014).

O baixo Mearim se estende do Porto Seco das Mulatas até a foz na BSM, onde se bifurca em dois braços contornando a ilha dos Caranguejos. No Golfão Maranhense, suas margens são alagadiças e pantanosas, e a propagação das marés se estende por mais de 200 km a montante de sua foz, o que a torna responsável pelo alargamento do rio (IBGE 1997).

4.2.3 Hidrodinâmica

O CESM possui marés do tipo mista, com predominância semidiurna, apresentando duas baixamares e duas preamares com intervalos diferentes, onde a maré vazante possui tempo de duração maior que a maré de enchente. A amplitude média é de 4,6 m e no período de sizígia pode atingir 6,6 m, caracterizando um estuário de macromaré (Feitosa 1989, Soares 2015).

Conforme descrito por Vasconcelos *et al.* (2018) em um estudo realizado pelo COPPE/UFRJ na BSM, durante o período chuvoso (Fig. 6a) e o período seco (Fig. 6b), a maré é quase simétrica nos níveis de água no Terminal Marítimo da Ponta da Madeira, localizadas a jusante, tornando-se assimétrica conforme entra no estuário, nas estações Sul da Ilha do Caranguejo e na Confluência dos rios Mearim-Pindaré, situadas a montante.

Na Fig. 6 é observado que no período chuvoso os níveis de oscilação da maré nas duas estações a montante se deslocam 0,5 m e 1 m para cima, comparado ao nível de oscilação da maré nas estações do Terminal Marítimo da Ponta da Madeira. Isto é resultado do acréscimo das vazões dos rios Pindaré e Mearim. Por outro lado, durante o período seco o efeito do atrito que a maré sofre ao adentrar o estuário, resulta em uma forte amplificação da maré (Vasconcelos *et al.* 2018). O CESM é classificado como um estuário bem misturado e fracamente estratificado (tipo 1a), com escoamento bidirecional na circulação hidrodinâmica, possuindo domínio das correntes de vazantes e redução das intensidades das correntes estuário acima (Lima 2019).

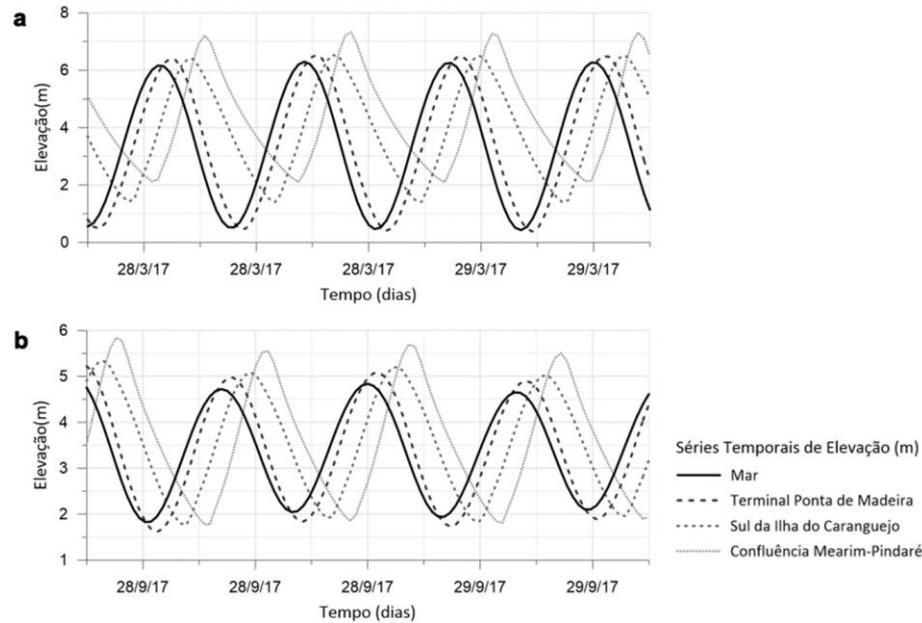


Figura 6- Variação de amplitude e diferença de fase em diferentes pontos da Baía de São Marcos, no período chuvoso (a) e no período seco (b). Fonte: Vasconcelos *et al.* 2018.

4.2.4 Batimetria

O levantamento batimétrico é representado por curvas unidas por pontos com a mesma profundidade (Krueger 2005). O mapa da batimetria da área estudada (Fig. 7) elaborado por Vasconcelos *et al.* (2018) é representado pelos dados disponíveis no Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental (SisBaHiA), provenientes de cartas náuticas da Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (DHN).

4.2.5 Aspectos climatológicos

O clima do Estado do Maranhão apresenta características transicionais entre o clima amazônico (quente e úmido) e o semiárido nordestino (quente e seco). O tipo climático predominante é o clima tropical úmido, com temperaturas elevadas e duas estações climáticas distintas: a estação chuvosa (janeiro a maio), com balanço hídrico positivo; e estação seca (julho a setembro), com balanço hídrico negativo (UEMA 2016).

A média anual de precipitação pluviométrica no Estado do Maranhão, que é cerca de 1.600 mm. O trimestre mais chuvoso é nos meses de fevereiro, março e abril, enquanto o

trimestre mais seco é durante os meses de julho, agosto e setembro. A região norte do estado apresenta os maiores totais anuais de chuva, acima de 1.600 mm. Os setores norte e noroeste, onde encontram-se as cidades de São Luís, Pinheiro, Alcântara e Turiaçu, apresentam uma acumulação total de chuva de aproximadamente 2.700 mm (UEMA 2016).

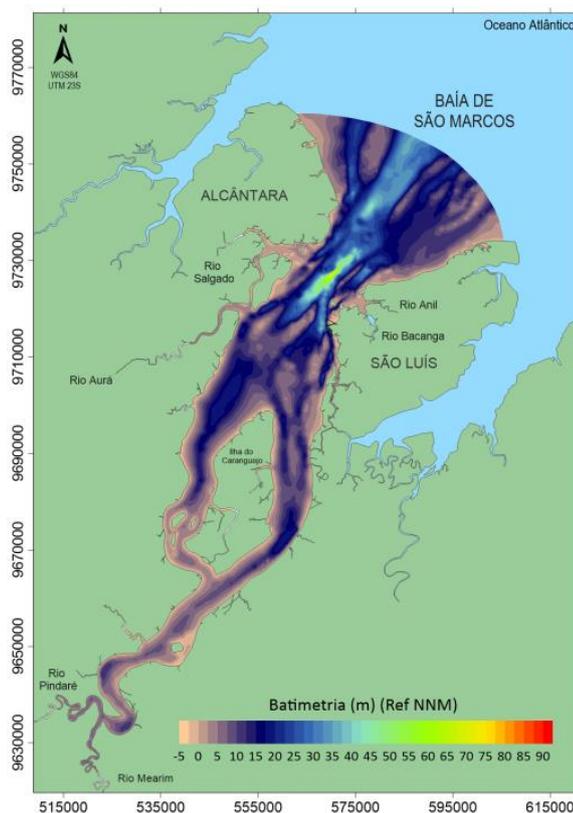


Figura 7- Mapa com a batimetria da Baía de São Marcos. Fonte: Vasconcelos *et. al.*, 2018.

A temperatura média anual do ar é de 26,5 °C, podendo atingir temperaturas mais elevadas, 31,5 °C (Fig. 8), principalmente durante o segundo semestre onde há predomínio de céu claro, sem nuvens, com maior radiação solar na superfície (UFMA 2009). Os meses mais quentes são setembro, outubro e novembro, enquanto os meses com temperaturas amenas são de janeiro a abril. As áreas com temperaturas acima de 27°C, abrangem os municípios de São Luís, Rosário, Itapecuru Mirim, Chapadinha, Urbano Santos, Barreirinhas, Viana, Pinheiro, Bacabal, Codó e Caxias (SECID 2014). Por outro lado, as áreas com temperaturas mais baixas são verificadas, principalmente, sobre os municípios que compõem a região de Balsas, no extremo sul do Estado (UEMA 2016).

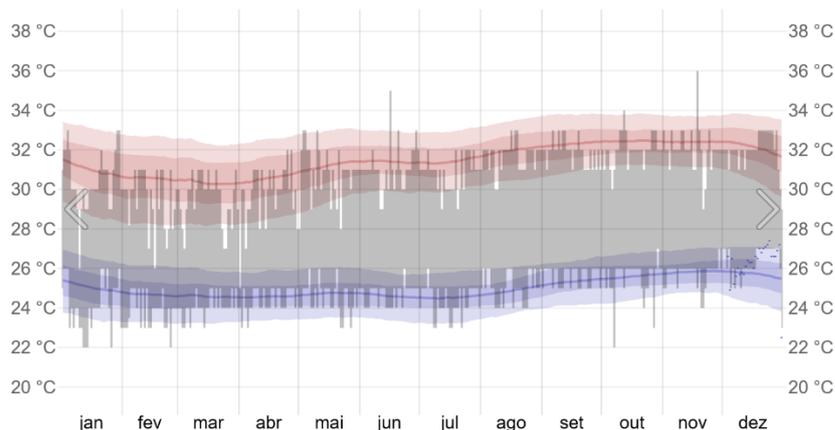


Figura 8- Histórico de temperatura em São Luís em 2019. Intervalo diário de temperatura registrada (barra cinza), com máximos (traços vermelhos) e mínimas (traços azuis), posicionados acima da máxima (linha vermelha) e mínima (linha azul) diária média, com faixas do percentil 25 ao 75 e do 10 ao 90. Fonte: Weatherspark.com.

Os ventos apresentam direções predominantes de NE e E, onde nos meses de setembro a março, os ventos da direção NE correspondem a 40,81% do total anual. Os ventos da direção E correspondem a 33,72% nos meses de abril a agosto. De acordo com a escala de *Beaufort*, os ventos são classificados com moderados, de grau 4. O litoral norte de São Luís tem efeito de ventos constantes, predominantemente os alísios de nordeste (UFMA 2009).

4.3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.3.1 Pesquisa bibliográfica

O levantamento bibliográfico relacionado à área de estudo e aos estudos de geoquímica de sedimentos estuarinos perdurou durante todo o período de elaboração da tese. O levantamento foi estruturado da seguinte forma: a) pesquisa na literatura internacional da metodologia dos trabalhos geoquímicos realizados em ambientes estuarinos; b) caracterização da área do CEBM e levantamento de dados geoquímicos pretéritos nas bases de dados bibliográficos de universidade, de agências governamentais e de editoras privadas, como SCOPUS, Publoms, Google Scholar; c) análises de metodologias estatística e de espacialização de dados geoquímicos; d) correlação dos resultados obtidos no CEBM com áreas internacionais de grande relevância já discutidas por outros autores.

4.3.2 Amostragem dos sedimentos de fundo

Os sedimentos superficiais foram coletados durante a estação seca, com auxílio da draga de *Gibbs* (Fig. 9), totalizando 34 amostras em dois setores (Fig. 3). Uma das desvantagens desse equipamento, se deve ao fato do processo de lavagem dos sedimentos que ocorre durante o resgate da draga. O setor A está localizado a norte do Terminal Marítimo da Ponta da Madeira (TMPM), onde foram coletadas 19 amostras. O setor B está situado ao norte da Orla Marítima da cidade de São Luís, onde 15 amostras foram coletadas (Fig. 3). As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e etiquetadas para posteriormente serem realizados os processos de análise granulométrica, determinação dos teores de carbono orgânico total e análise da composição química dos metais Pb, Cu, Cr, Ni e Zn.



Figura 9- Draga de *Gibbs* utilizada durante a amostragem de sedimentos superficiais. Fonte: Santos 2019.

4.3.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada por meio de granulômetro a laser modelo SALD-2201 da marca Shimadzu, com faixa de medida de 0,120 a 1.000 μm (Fig. 10). Os dados foram processados com auxílio do software Wing- 1 (Standard Data Processing). As partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no seu fluxo do fluido, onde são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma determinada quantidade de partículas, esta luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) e assim formando um invólucro tridimensional de luz (Papini & Leal Neto 2006). O índice de refração do feixe de luz no meio dispersante é função do tamanho e formato das partículas (Allen 1990).



Figura 10- Granulômetro por difração a laser, marca Shimadzu (modelo SALD-2201). Fonte: Shimadzu.com.

4.3.4 Carbono orgânico total

A análise para determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada nos laboratórios da BioAgri Ambiental Ltda, por meio do método de combustão catalítica em alta temperatura (Fig. 11). Este método é baseado na homogeneização da amostra, diluição e, conversão de todas as formas de carbono na forma de CO_2 em um reator aquecido com catalisador de oxidação, com óxido de cobalto, cromato de bário ou metais do grupo da platina, onde ocorre a oxidação da amostra. O CO_2 produzido durante a oxidação do carbono orgânico e inorgânico é transportado por um gás de arraste e medido num detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).



Figura 11- Analisador de carbono orgânico total TOC-L, marca Shimadzu (modelo SSM-5000A). Fonte utm.my.

Na Fig. 12 é mostrado o processo de análise do COT. A glicose ($C_6H_{12}O_6$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) foram usados como padrão carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), respectivamente. Para medição de CT, cada amostra (cerca de 100 mg) foi colocada em um gral de cerâmica que foi então transferido para uma câmara de combustão catalítica de $900^\circ C$ (mistura de óxido de cobalto e platina) para ser oxidado em CO_2 com o auxílio do gás oxigênio. O CO_2 foi então transportado pelo gás transportador O_2 para a célula curta de um NDIR e medido. Seguiu-se a medição da CI, onde cada amostra (cerca de 100 mg) também foi colocada em um gral de cerâmica. Em seguida, 0,5 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 85% foi adicionado à amostra usando um dispensador antes que o gral contendo amostra fosse transferido para a câmara de combustão a $200^\circ C$, para produzir CO_2 que também é medido usando o NDIR. Para cada padrão e amostra, as medições foram repetidas pelo menos duas vezes para atingir uma variação do coeficiente (CV) de 2% ou um desvio padrão (DP) de 0,1. os resultados, %CV e DP foram calculados automaticamente pelo software (APHA 2017, Pereira 2016).

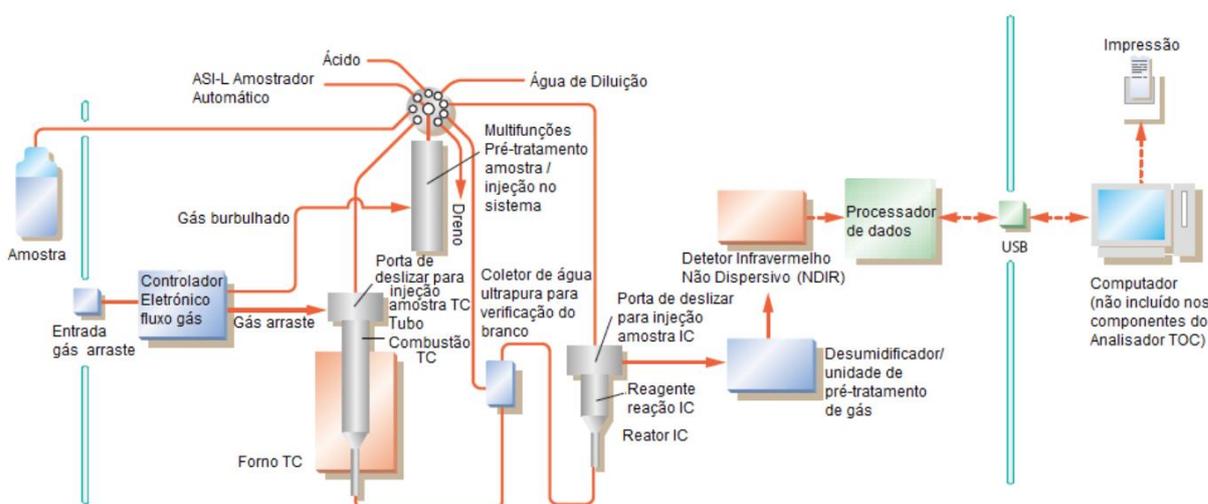


Figura 12- Diagrama de funcionamento de um analisador TOC-L, método de combustão de alta temperatura.
Fonte: Pereira 2016.

4.3.5 Determinação da concentração dos metais

As análises químicas foram conduzidas pela ALS Ambiental Ltda, passando por um controle de qualidade (LOG-22, PUL-31, PUL-QC, SCR-41, WEI-21, WSH-22) e material de referência certificado (EMOG-17, GBM908-10), seguindo métodos de pré-processamento e de análises químicas seguindo os protocolos de análises da ALS Global.

As amostras foram previamente secas a 60 °C, desagregadas e peneiradas em uma malha de 0,177 mm. As amostras resultantes foram pulverizadas na fração 0,106 mm, em seguida digeridas em água régia assistida por micro-ondas e analisadas para 53 elementos. Os elementos-traço foram determinados por meio de *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS – ME-MS41). A cada sete amostras consecutivas, a oitava representa a duplicata da anterior. Os valores *Residual Standard Deviation* (RSD) de cada amostra aponta um desvio aceitável, com valor inferior a 15% (Eppinger *et al.* 2015, Sinclair & Blackwell 2004).

4.3.6 Avaliação da qualidade de sedimentos

A qualidade dos sedimentos em relação a concentração de metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi realizada por meio de índices geoquímicos (FE, FC e I_{geo}), onde os valores de referência utilizados nas equações para cada índice foram os propostos por Leite (2023) para a Baía de São Marcos apresentados na Tab. 4.

5 RESULTADOS

5.1 GRANULOMETRIA

Os resultados obtidos a partir da análise granulométrica mostram que os setores A e B são compostos por sedimentos arenosos e lamosos. A Tab. 9 mostra a predominância de sedimentos finos no no setor A, que correspondem a 52,63% de um total de 19 amostras analisadas. Enquanto no setor B, observamos a predominância de sedimentos arenosos, correspondendo a 80% de um total de 15 amostras analisadas.

Tabela 9- Classificação das amostras de sedimentos superficiais da BSM.

Classe Granulométrica				
Amostras		Amostras		
Sector A	ID - 98	Lama	III - 103	Areia
	ID - 107	Lama	III - 107	Areia
	ID - 108	Lama	III - 108	Areia
	ID - 114	Lama	III - 109	Areia
	ID - 115	Areia	III - 112	Areia
	ID - 121	Lama	III - 113	Areia
	ID - 122	Areia	III - 114	Areia
	ID - 124	Areia	III - 115	Areia
	ID - 125	Areia	III - 119	Areia
	ID - 126	Lama	III - 120	Lama
	ID - 137	Areia	III - 121	Lama
	ID - 138	Lama	III - 125	Areia
	ID - 139	Lama	III - 126	Areia
	ID - 140	Lama	III - 127	Areia
	ID - 141	Areia	III - 128	Lama
	ID - 142	Areia		
	ID - 146	Lama		
	ID - 147	Areia		
	ID - 148	Areia		

Fonte: Autor.

A distribuição espacial destes sedimentos é observada na Fig. 13. Nesta figura observamos a predominância dos sedimentos finos na porção sudoeste e norte do setor A, enquanto os sedimentos arenosos no setor B estão distribuídos nos quadrantes noroeste, sudoeste e sudeste, havendo concentração de sedimentos finos somente na porção nordeste.

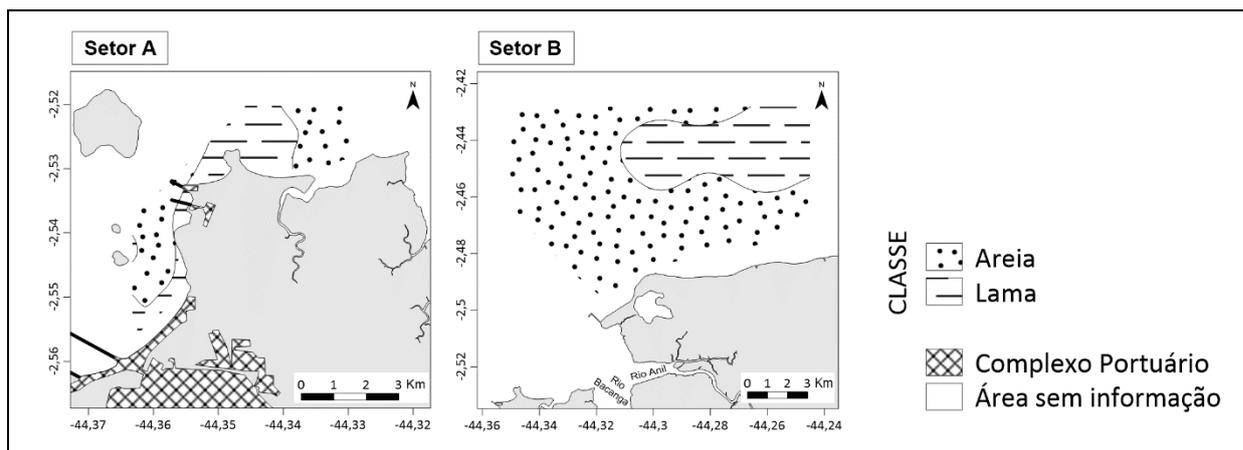


Figura 13- Mapa de distribuição espacial da classe granulométrica dos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte Autor.

Em relação a classificação dos sedimentos superficiais coletados na BSM, o setor A é composto por areia média, areia fina e silte, perfazendo 15,79%, 31,58% e 52,63%, respectivamente. Enquanto no setor B, os sedimentos amostrados foram classificados como areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina e silte, e perfazem 6,67%, 26,66%, 40%, 6,67% e 20%, respectivamente (Tab. 10). A distribuição espacial da textura dos grãos é mostrada na Fig. 14, visto que esta classificação textural com predominância de areia, é algo característico em estuários com hidrodinâmica alta.

5.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL

É possível observar que o conteúdo de COT obtidos nos sedimentos analisados foram baixos, sendo que no setor A, os teores de COT variaram de 0,25 a 1,7%. Não obstante, no setor B, estes teores de COT foram ainda menores quando comparados ao setor A, variando de 0,25 a 0,39%. Vale ressaltar que, 73,34% das amostras do setor B apresentaram valores de COT abaixo do limite de quantificação ($< 0,25$) (Tab. 11). Na Fig. 15 é apresentado a distribuição espacial do COT a partir dos valores obtidos e apresentados na Tab. 11. É notável que na porção norte no setor A encontram-se as maiores concentrações de COT, o que pode ser justificado devido a presença de sedimentos finos neste local.

Tabela 10- Tamanho dos grãos da BSM conforme a classificação de Wentworth (1922).

Classificação textural dos sedimentos				
Amostras		Amostras		
Setor A	ID - 98	Silte	III - 103	Areia média
	ID - 107	Silte	III - 107	Areia fina
	ID - 108	Silte	III - 108	Areia fina
	ID - 114	Silte	III - 109	Areia fina
	ID - 115	Areia fina	III - 112	Areia média
	ID - 121	Silte	III - 113	Areia média
	ID - 122	Areia fina	III - 114	Areia fina
	ID - 124	Areia média	III - 115	Areia fina
	ID - 125	Areia fina	III - 119	Areia média
	ID - 126	Silte	III - 120	Silte
	ID - 137	Areia fina	III - 121	Silte
	ID - 138	Silte	III - 125	Areia grossa
	ID - 139	Silte	III - 126	Areia fina
	ID - 140	Silte	III - 127	Areia muito fina
	ID - 141	Areia fina	III - 128	Silte
	ID - 142	Areia fina		
	ID - 146	Silte		
	ID - 147	Areia média		
ID - 148	Areia média			

Fonte: Autor.

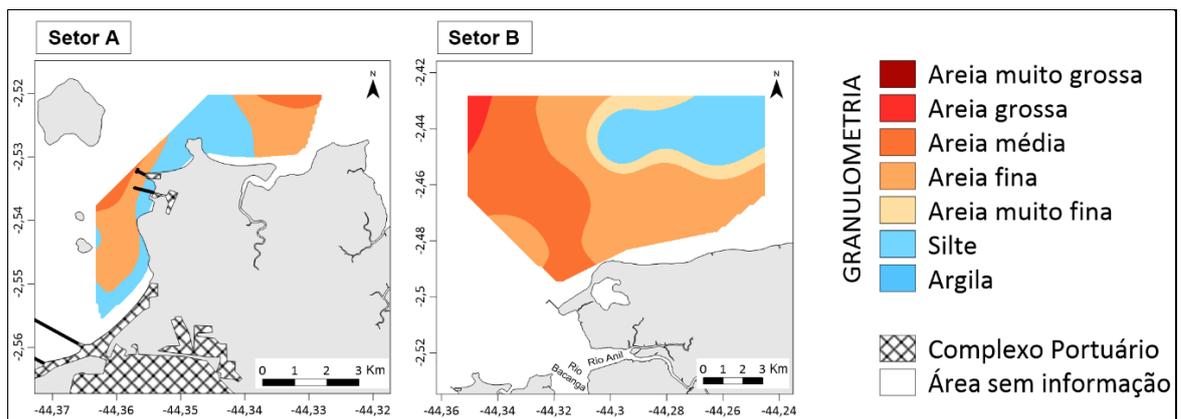


Figura 14- Mapa de distribuição espacial da classificação textural dos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

Tabela 11- Valores de COT (%) nos sedimentos superficiais da BSM.

Carbono Orgânico Total			
Setor A		Setor B	
Amostras	%	Amostras	%
ID - 98	0,25	III - 103	0,25
ID - 107	0,39	III - 107	0,25
ID - 108	0,25	III - 108	0,25
ID - 114	0,25	III - 109	0,29
ID - 115	0,25	III - 112	0,25
ID - 121	0,86	III - 113	0,25
ID - 122	0,25	III - 114	0,25
ID - 124	0,25	III - 115	0,33
ID - 125	0,36	III - 119	0,33
ID - 126	1,4	III - 120	0,25
ID - 137	0,25	III - 121	0,25
ID - 138	0,58	III - 125	0,25
ID - 139	1,7	III - 126	0,25
ID - 140	0,25	III - 127	0,26
ID - 141	0,25	III - 128	0,25
ID - 142	0,25		
ID - 146	0,95		
ID - 147	0,79		
ID - 148	0,25		

Fonte: Autor.

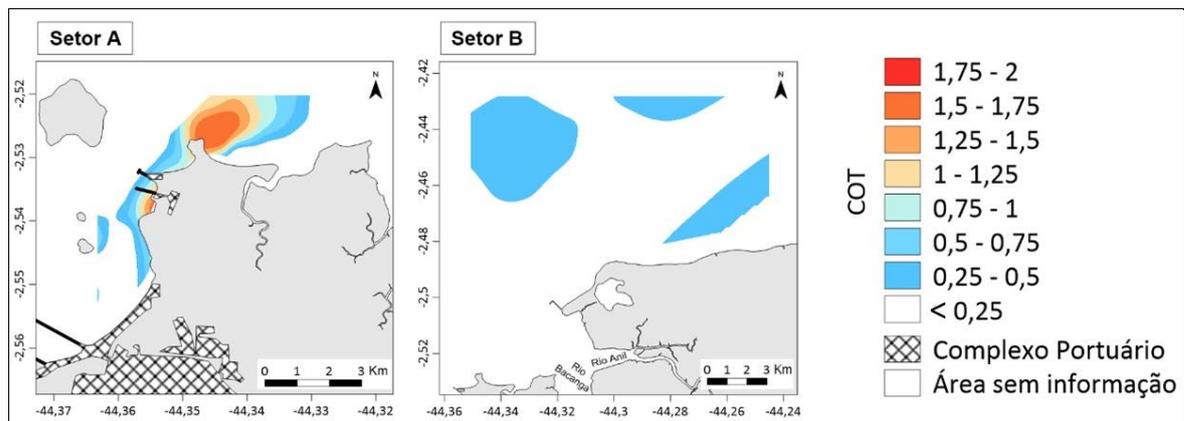


Figura 15- Mapa de distribuição espacial do carbono orgânico total nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

5.3 CONCENTRAÇÃO DOS METAIS

Na Tab. 12 são apresentados os valores obtidos das concentrações dos metais nos sedimentos. Dentre os metais apresentados na tabela, o Zn foi o metal que apresentou a maior concentração, sendo 100 µg/g no setor A e 45 µg/g no setor B. A menor concentração é observada para o Pb, apresentando valores de 1 µg/g no setor A e 1,2 µg/g no setor B.

A partir dos valores exibidos na Tab. 12, foi realizado a mediana das concentrações para cada metal, sendo estes valores: 16 µg/g para o Cr, 4,6 µg/g para o Cu, 6,5 µg/g para o Ni, 4,6 µg/g para o Pb, e 18 µg/g para o Zn. No setor B: 9 µg/g para o Cr, 2,2 µg/g para o Cu, 3,7 µg/g para o Ni, 3 µg/g para o Pb, e 7 µg/g para o Zn. Baseado nos valores das concentrações medianas, os metais seguem a seguinte ordem decrescente: Zn > Cr > Ni > Cu, Pb para o setor A e Cr > Zn > Ni > Pb > Cu para o setor B.

Tabela 12- Valores das concentrações (µg/g) de Pb, Cu, Cr, Ni e Zn nos sedimentos superficiais da BSM. Máximos e mínimos em negrito.

Concentração dos metais em sedimentos superficiais														
	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Setor A	ID - 98	25	7,6	9,9	7,4	26	Setor B	III - 103	9	2	3,1	2,1	7	
	ID - 107	27	8	11,3	8,2	27		III - 107	8	2,1	2,9	2,5	4	
	ID - 108	22	6,6	9	6,7	27		III - 108	8	2,2	3,7	1,8	6	
	ID - 114	9	2,3	3,5	2,7	7		III - 109	13	3,7	3,9	3	7	
	ID - 115	9	2	3,2	2,9	6		III - 112	9	2,2	3,3	2,7	6	
	ID - 121	28	7,3	10,1	9	28		III - 113	9	2	3,3	3	5	
	ID - 122	12	3,1	5	3,6	12		III - 114	6	1,7	2,1	1,2	3	
	ID - 124	9	1,8	3	2,9	5		III - 115	14	4,1	5,7	4	14	
	ID - 125	5	1,2	1,7	1,6	3		III - 119	5	1,3	2,3	1,7	5	
	ID - 126	34	11	14,6	10,1	34		III - 120	22	5,6	9,3	6,1	22	
	ID - 137	7	2	2,7	2,5	5		III - 121	43	12,4	17,8	13	45	
	ID - 138	20	6,2	7,4	6,5	22		III - 125	21	5,2	10,5	3,9	13	
	ID - 139	34	10	14,2	10,2	35		III - 126	6	1,3	1,8	2,7	4	
	ID - 140	16	4,6	6,5	4,6	18		III - 127	17	4,1	6,4	5	17	
	ID - 141	7	1,5	2,1	1,6	4		III - 128	32	9,3	13,5	9,4	29	
	ID - 142	5	1,1	1,6	1	3								
	ID - 146	22	12,8	20	16,6	100								
	ID - 147	24	6,8	9,7	7,4	28								
ID - 148	8	2,2	2,4	1,8	4									

Fonte: Autor.

A distribuição das concentrações dos metais nos sedimentos superficiais amostrados é apresentada na Fig. 16, onde é possível observar que todos os metais apresentam uma distribuição espacial semelhante. Como observado na Tab. 12, o Cr e o Zn foram os metais que apresentaram as concentrações mais altas, e as concentrações destes metais são observadas principalmente de sudoeste a norte no setor A, e a nordeste no setor B.

Comparando a concentração dos metais com a Fig. 13, percebemos que os metais estão acumulados principalmente em locais com sedimentos finos. Segundo Santos (2019), as concentrações presentes nos sedimentos arenosos possuem origem natural, e a associação destes metais com a fração silte e argila podem provocar a liberação dos mesmos com efeitos tóxicos em determinadas condições ambientais.

5.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Os valores obtidos para o fator de enriquecimento de metais nas amostras de sedimentos superficiais são apresentados na Tab. 13. Estes valores variaram no setor A de 0,81 a 4,40 $\mu\text{g/g}$ para o Pb, 0,78 a 3,86 $\mu\text{g/g}$ para o Cu, 0,66 a 4,43 $\mu\text{g/g}$ para o Cr, 0,71 a 3,49 $\mu\text{g/g}$ para o Ni e de 0,83 a 2,82 $\mu\text{g/g}$ para o Zn. No setor B, o Pb variou de 0,86 a 4,69 $\mu\text{g/g}$, o Cu de 0,74 a 5,57 $\mu\text{g/g}$, o Cr de 0,96 a 7,08 $\mu\text{g/g}$, o Ni de 0,87 a 8,48 $\mu\text{g/g}$ e o Zn de 0,91 a 4,14 $\mu\text{g/g}$. Ainda nesta tabela, observamos que entre os metais analisados, o Cr possui o maior valor máximo no setor A, enquanto o Ni possui o maior valor máximo no setor B.

A partir dos valores mostrados na Tab. 13 foi realizado o cálculo da mediana, onde os valores obtidos no setor A foram de 1,23 $\mu\text{g/g}$, 1,17 $\mu\text{g/g}$, 1,16 $\mu\text{g/g}$, 1,08 $\mu\text{g/g}$ e 1,08 $\mu\text{g/g}$ para o Ni, Zn, Pb, Cr, Cu, respectivamente. Contudo, no setor B os valores medianos foram de 2,51 $\mu\text{g/g}$, 2,28 $\mu\text{g/g}$, 2,18 $\mu\text{g/g}$, 1,83 $\mu\text{g/g}$ e 1,63 $\mu\text{g/g}$ para o Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, respectivamente.

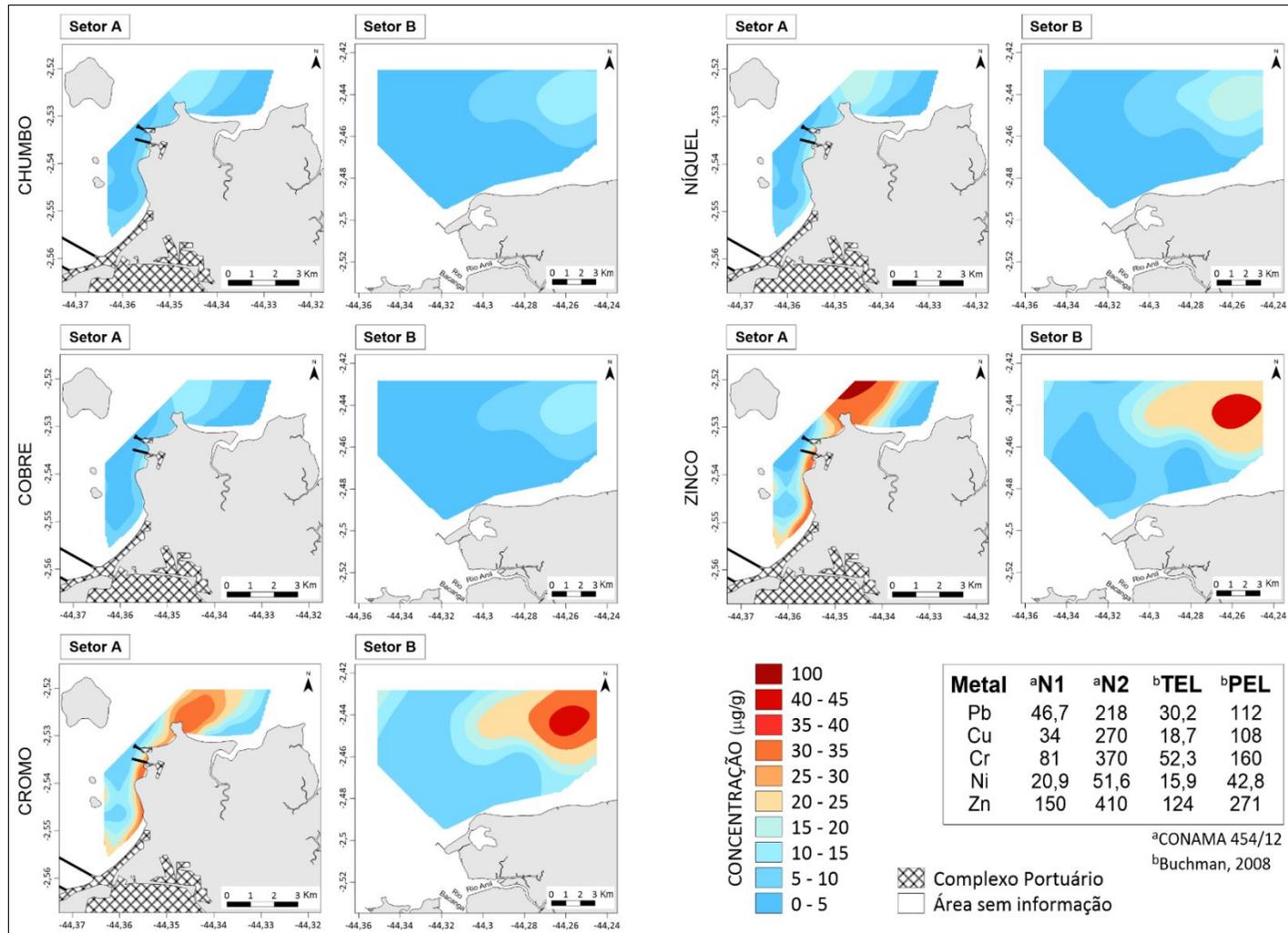


Figura 16- Mapas de distribuição espacial da concentração de metais nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

Tabela 13- Valores do FE ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximo e mínimo em negrito.

Fator de enriquecimento em sedimentos superficiais											
Setor A						Setor B					
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ID - 98	0,93	0,90	0,88	0,86	0,91	III - 103	1,87	1,32	1,55	1,37	1,38
ID - 107	0,98	0,93	0,99	0,93	0,93	III - 107	4,80	4,00	4,17	4,69	2,27
ID - 108	0,90	0,86	0,89	0,86	1,05	III - 108	2,51	2,19	2,78	1,76	1,78
ID - 114	1,69	1,37	1,57	1,58	1,24	III - 109	3,20	2,89	2,30	2,31	1,63
ID - 115	2,77	1,95	2,36	2,79	1,75	III - 112	4,19	3,25	3,68	3,94	2,64
ID - 121	1,08	0,89	0,93	1,08	1,02	III - 113	3,89	2,74	3,41	4,05	2,04
ID - 122	1,23	1,01	1,23	1,16	1,17	III - 114	4,62	4,15	3,87	2,89	2,18
ID - 124	4,36	2,77	3,49	4,40	2,29	III - 115	1,27	1,18	1,24	1,14	1,20
ID - 125	2,46	1,87	2,00	2,46	1,39	III - 119	1,72	1,42	1,89	1,83	1,63
ID - 126	1,02	1,05	1,05	0,95	0,97	III - 120	0,99	0,80	1,00	0,86	0,94
ID - 137	2,15	1,95	1,99	2,41	1,46	III - 121	0,96	0,88	0,95	0,91	0,95
ID - 138	0,80	0,78	0,71	0,81	0,83	III - 125	7,08	5,57	8,48	4,12	4,14
ID - 139	0,96	0,90	0,96	0,90	0,94	III - 126	3,17	2,18	2,28	4,46	2,00
ID - 140	0,90	0,82	0,88	0,81	0,96	III - 127	0,96	0,74	0,87	0,88	0,91
ID - 141	2,58	1,76	1,86	1,85	1,39	III - 128	1,11	1,03	1,13	1,02	0,95
ID - 142	2,33	1,63	1,79	1,46	1,32						
ID - 146	0,66	1,21	1,43	1,55	2,82						
ID - 147	0,96	0,87	0,93	0,93	1,06						
ID - 148	4,43	3,86	3,18	3,12	2,09						

Fonte: Autor.

A respeito da classificação dos sedimentos mostrados na Tab. 14, o setor A e o setor B foram classificados como de baixo enriquecimento. No setor A, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr apresentaram em ordem decrescente 89,5%, 84,21%, 78,95%, 73,68%, 63,16% das amostras classificadas com baixo enriquecimento, respectivamente. No setor B, Zn e Pb apresentaram 60% e 53,33% das amostras classificadas como de baixo enriquecimento, respectivamente, enquanto Ni, Cr e Cu apresentaram 46,67% das amostras com baixo enriquecimento.

Tabela 14- Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Sutherland (2000). **B** – baixo enriquecimento, **M** – moderado enriquecimento, **A** – alto enriquecimento.

Classificação de poluição em sedimentos superficiais												
Setor A						Setor B						
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
ID - 98	B	B	B	B	B	III - 103	B	B	B	B	B	
ID - 107	B	B	B	B	B	III - 107	M	M	M	M	M	
ID - 108	B	B	B	B	B	III - 108	M	M	M	B	B	
ID - 114	B	B	B	B	B	III - 109	M	M	M	M	B	
ID - 115	M	B	M	M	B	III - 112	M	M	M	M	M	
ID - 121	B	B	B	B	B	III - 113	M	M	M	M	M	
ID - 122	B	B	B	B	B	III - 114	M	M	M	M	M	
ID - 124	M	M	M	M	M	III - 115	B	B	B	B	B	
ID - 125	M	B	M	M	B	III - 119	B	B	B	B	B	
ID - 126	B	B	B	B	B	III - 120	B	B	B	B	B	
ID - 137	M	B	B	M	B	III - 121	B	B	B	B	B	
ID - 138	B	B	B	B	B	III - 125	A	A	A	M	M	
ID - 139	B	B	B	B	B	III - 126	M	M	M	M	M	
ID - 140	B	B	B	B	B	III - 127	B	B	B	B	B	
ID - 141	M	B	B	B	B	III - 128	B	B	B	B	B	
ID - 142	M	B	B	B	B							
ID - 146	B	B	B	B	M							
ID - 147	B	B	B	B	B							
ID - 148	M	M	M	M	M							

Fonte: Autor.

A Fig. 17 mostra a distribuição espacial do fator de enriquecimento de metais nos sedimentos superficiais da BSM. Portanto, é visto que o Cr e Pb possuem amostras classificadas com enriquecimento moderado na porção noroeste do setor A. Enquanto que no setor B, Cr e Ni apresentaram enriquecimento moderado principalmente na porção noroeste, e o Pb na porção sudoeste.

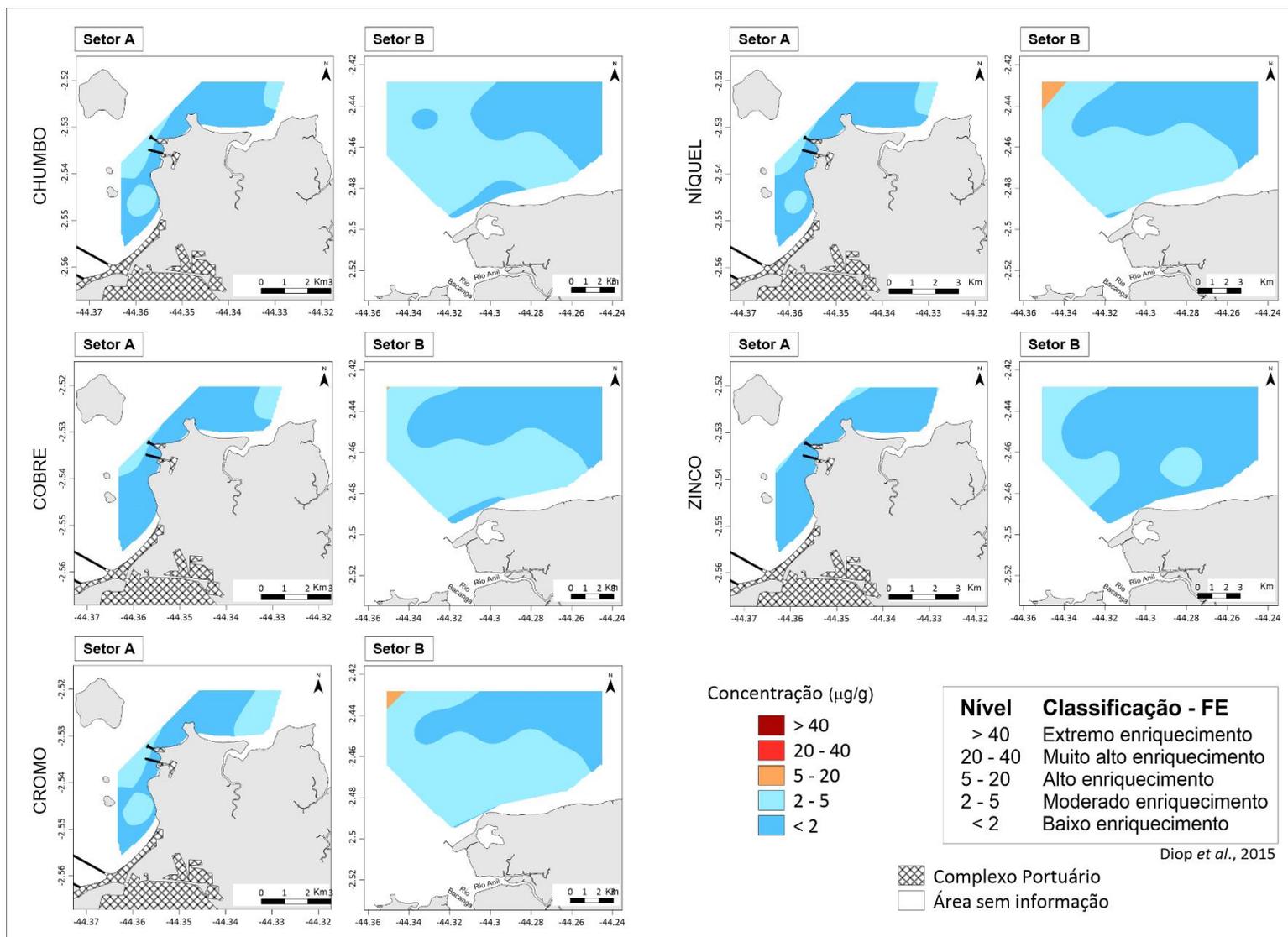


Figura 17- Mapas de distribuição espacial do fator de enriquecimento de metais nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

5.5 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

Os valores obtidos para o índice de geoacumulação de metais nos sedimentos superficiais mostram que no setor A, o Pb variou de 0,97 µg/g a 2,19 µg/g, o Cu de 1,00 µg/g a 2,07 µg/g, o Cr de 2,16 µg/g a 2,99 µg/g, o Ni de 1,29 µg/g a 2,38 µg/g e o Zn de 1,96 µg/g a 3,49 µg/g. Enquanto no setor B, os valores do índice de geoacumulação do Pb variou de 1,05 µg/g a 2,08 µg/g, o do Cu de 1,07 µg/g a 2,05 µg/g, o do Cr de 2,16 µg/g a 3,10 µg/g, o do Ni de 1,34 µg/g a 2,33 µg/g e o do Zn de 1,96 µg/g a 3,14 µg/g (Tab. 15).

A partir dos valores dos índices de geoacumulação de metais apresentados na Tab. 15, foi realizado o cálculo da mediana e os valores estão apresentados em ordem decrescente a seguir: Zn = 2,74 µg/g, Cr = 2,67 µg/g, Ni = 1,90 µg/g, Pb = 1,63 µg/g e Cu = 1,62 µg/g para o setor A. Enquanto para o setor B, os metais seguem a mesma ordem observada no setor A, onde o Cr = 2,42 µg/g, Zn = 2,33 µg/g, Ni = 1,65 µg/g, Pb = 1,44 µg/g e Cu = 1,30 µg/g.

Tabela 15- Valores de Igeo (µg/g) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximos e mínimos em negrito.

Índice de geoacumulação em sedimentos superficiais											
Setor A						Setor B					
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ID - 98	2,86	1,84	2,08	1,84	2,90	III - 103	2,42	1,26	1,57	1,29	2,33
ID - 107	2,89	1,86	2,14	1,88	2,92	III - 107	2,37	1,28	1,55	1,36	2,09
ID - 108	2,80	1,78	2,04	1,79	2,92	III - 108	2,37	1,30	1,65	1,22	2,26
ID - 114	2,42	1,32	1,63	1,40	2,33	III - 109	2,58	1,53	1,67	1,44	2,33
ID - 115	2,42	1,26	1,59	1,43	2,26	III - 112	2,42	1,30	1,60	1,40	2,26
ID - 121	2,91	1,82	2,09	1,92	2,93	III - 113	2,42	1,26	1,60	1,44	2,19
ID - 122	2,54	1,45	1,78	1,52	2,57	III - 114	2,24	1,19	1,41	1,05	1,96
ID - 124	2,42	1,22	1,56	1,43	2,19	III - 115	2,61	1,57	1,84	1,57	2,63
ID - 125	2,16	1,04	1,31	1,17	1,96	III - 119	2,16	1,07	1,44	1,20	2,19
ID - 126	2,99	2,00	2,25	1,97	3,02	III - 120	2,80	1,71	2,05	1,75	2,83
ID - 137	2,31	1,26	1,51	1,36	2,19	III - 121	3,10	2,05	2,33	2,08	3,14
ID - 138	2,76	1,75	1,95	1,78	2,83	III - 125	2,78	1,68	2,10	1,56	2,60
ID - 139	2,99	1,96	2,24	1,98	3,03	III - 126	2,24	1,07	1,34	1,40	2,09
ID - 140	2,67	1,62	1,90	1,63	2,74	III - 127	2,69	1,57	1,89	1,67	2,72
ID - 141	2,31	1,14	1,41	1,17	2,09	III - 128	2,97	1,93	2,21	1,94	2,95
ID - 142	2,16	1,00	1,29	0,97	1,96						
ID - 146	2,80	2,07	2,38	2,19	3,49						
ID - 147	2,84	1,79	2,07	1,84	2,93						
ID - 148	2,37	1,30	1,46	1,22	2,09						

Fonte: Autor.

A partir da classificação do I_{geo} , o Cr possui 100% das amostras classificadas como moderado a fortemente poluído no setor A. O Pb e Cu apresentam 94,74% das amostras classificadas como moderadamente poluído, seguido do Ni com 57,89%. Enquanto que o Zn apresenta 73,68% das amostras classificadas como moderado a fortemente poluído. Enquanto no setor B, Cr e Zn possuem 93,33% e 86,67%, respectivamente, das amostras classificadas como moderado a fortemente poluído. Enquanto o Cu e Pb apresentam 93,33% das amostras como moderadamente poluídos (Tab. 16).

Tabela 16- Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Müller (1969). **M** – Moderadamente poluído, **M/F** – moderado a fortemente poluído, **F** – fortemente poluído.

Classificação do índice de geoacumulação nos sedimentos superficiais											
Setor A						Setor B					
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ID - 98	M/F	M	M/F	M	M/F	III - 103	M/F	M	M	M	M/F
ID - 107	M/F	M	M/F	M	M/F	III - 107	M/F	M	M	M	M/F
ID - 108	M/F	M	M/F	M	M/F	III - 108	M/F	M	M	M	M/F
ID - 114	M/F	M	M	M	M/F	III - 109	M/F	M	M	M	M/F
ID - 115	M/F	M	M	M	M/F	III - 112	M/F	M	M	M	M/F
ID - 121	M/F	M	M/F	M	M/F	III - 113	M/F	M	M	M	M/F
ID - 122	M/F	M	M	M	M/F	III - 114	M/F	M	M	M	M
ID - 124	M/F	M	M	M	M/F	III - 115	M/F	M	M	M	M/F
ID - 125	M/F	M	M	M	M	III - 119	M/F	M	M	M	M/F
ID - 126	M/F	M	M/F	M	F	III - 120	M/F	M	M/F	M	M/F
ID - 137	M/F	M	M	M	M/F	III - 121	F	M/F	M/F	M/F	F
ID - 138	M/F	M	M	M	M/F	III - 125	M/F	M	M/F	M	M/F
ID - 139	M/F	M	M/F	M	F	III - 126	M/F	M	M	M	M/F
ID - 140	M/F	M	M	M	M/F	III - 127	M/F	M	M	M	M/F
ID - 141	M/F	M	M	M	M/F	III - 128	M/F	M	M/F	M	M/F
ID - 142	M/F	M	M	M	M						
ID - 146	M/F	M/F	M/F	M/F	F						
ID - 147	M/F	M	M/F	M	M/F						
ID - 148	M/F	M	M	M	M/F						

Fonte: Autor.

Na Fig. 18 observamos que o índice de geoacumulação apresenta distribuição espacial semelhante para todos os metais analisados na BSM, onde o Cr e Zn possuem relevantes níveis de poluição em ambos os setores, com amostras classificadas como moderado a fortemente poluídas, principalmente na porção norte do setor A e nordeste do setor B.

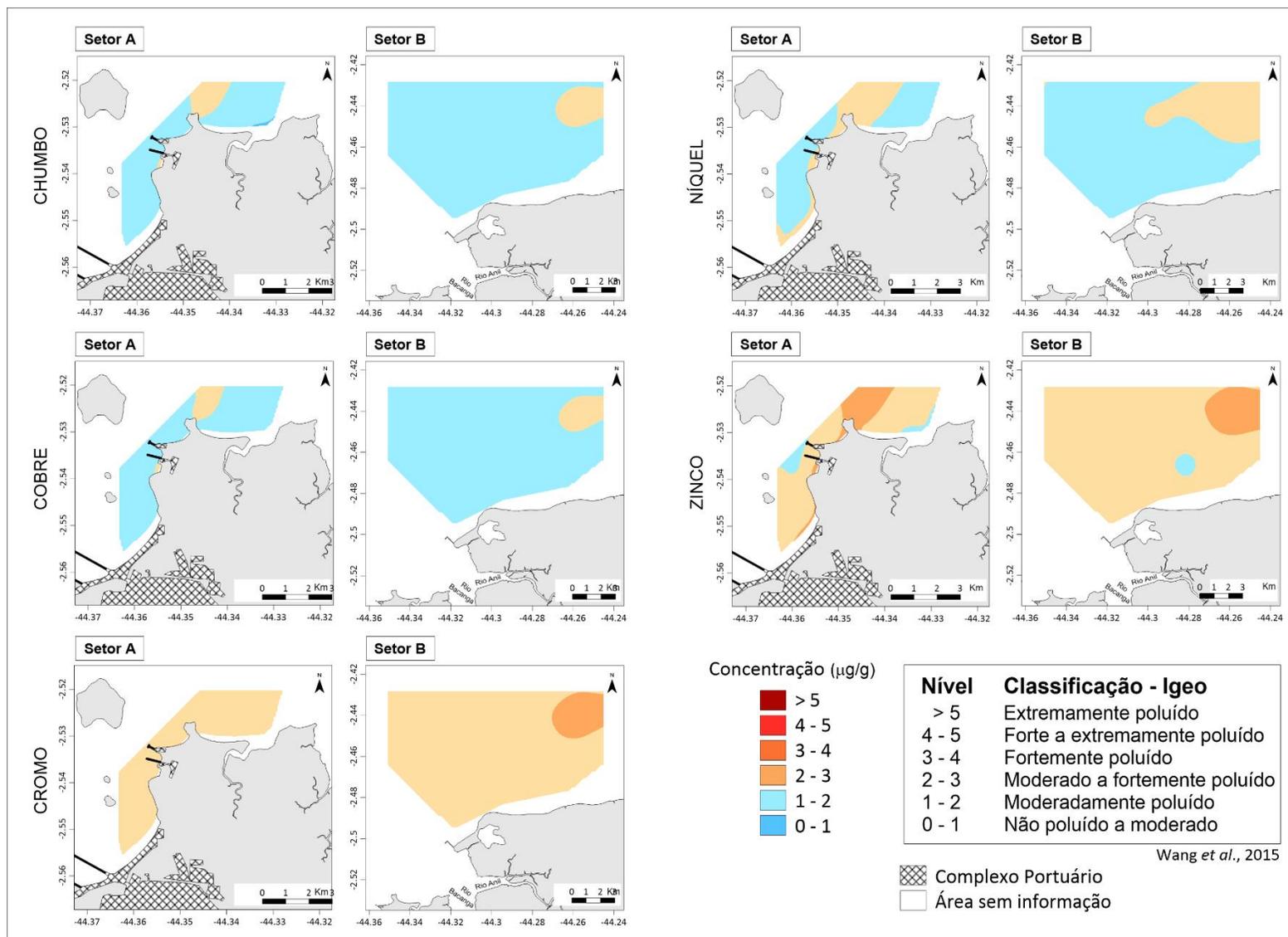


Figura 18- Mapas de distribuição espacial do índice de geoacumulação (IGeo) nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

5.6 FATOR DE CONTAMINAÇÃO - FC

Os valores de FC no setor A variaram de 0,07 µg/g a 1,19 µg/g para o Pb, 0,08 µg/g a 0,93 µg/g para o Cu, 0,11 µg/g a 0,78 µg/g para o Cr, 0,09 µg/g a 1,10 µg/g para o Ni e 0,07 µg/g a 2,17 µg/g para o Zn. No setor B, os valores de FC variaram de 0,09 µg/g a 0,94 µg/g para o Pb, de 0,09 µg/g a 0,91 µg/g para o Cu, de 0,10 µg/g a 0,98 µg/g para Cr, de 0,10 µg/g a 0,98 µg/g para o Ni e de 0,07 µg/g a 0,98 µg/g para o Zn (Tab. 17).

A partir dos valores apresentados na Tab. 17, foi realizado o cálculo da mediana e apresentados em ordem decrescente a seguir: Zn = 0,39 µg/g, Cr = 0,37 µg/g, Ni = 0,36 µg/g, Cu = 0,34 µg/g e Pb = 0,33 µg/g para o setor A. Enquanto para o setor B, os metais seguem a mesma ordem observada no setor A, onde o Pb = 0,22 µg/g, Cr = 0,21 µg/g, Ni = 0,20 µg/g, Cu = 0,16 µg/g e Zn = 0,15 µg/g.

Tabela 17- Valores de FC (µg/g) nos sedimentos superficiais da BSM. Máximo e mínimo em negrito.

Fator de contaminação em sedimentos superficiais											
Setor A						Setor B					
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ID - 98	0,57	0,55	0,55	0,53	0,57	III - 103	0,21	0,15	0,17	0,15	0,15
ID - 107	0,62	0,58	0,62	0,59	0,59	III - 107	0,18	0,15	0,16	0,18	0,09
ID - 108	0,51	0,48	0,50	0,48	0,59	III - 108	0,18	0,16	0,20	0,13	0,13
ID - 114	0,21	0,17	0,19	0,19	0,15	III - 109	0,30	0,27	0,21	0,22	0,15
ID - 115	0,21	0,15	0,18	0,21	0,13	III - 112	0,21	0,16	0,18	0,19	0,13
ID - 121	0,64	0,53	0,56	0,65	0,61	III - 113	0,21	0,15	0,18	0,22	0,11
ID - 122	0,28	0,23	0,28	0,26	0,26	III - 114	0,14	0,12	0,12	0,09	0,07
ID - 124	0,21	0,13	0,17	0,21	0,11	III - 115	0,32	0,30	0,31	0,29	0,30
ID - 125	0,11	0,09	0,09	0,12	0,07	III - 119	0,11	0,09	0,13	0,12	0,11
ID - 126	0,78	0,80	0,80	0,73	0,74	III - 120	0,51	0,41	0,51	0,44	0,48
ID - 137	0,16	0,15	0,15	0,18	0,11	III - 121	0,99	0,91	0,98	0,94	0,98
ID - 138	0,46	0,45	0,41	0,47	0,48	III - 125	0,48	0,38	0,58	0,28	0,28
ID - 139	0,78	0,73	0,78	0,73	0,76	III - 126	0,14	0,09	0,10	0,19	0,09
ID - 140	0,37	0,34	0,36	0,33	0,39	III - 127	0,39	0,30	0,35	0,36	0,37
ID - 141	0,16	0,11	0,12	0,12	0,09	III - 128	0,74	0,68	0,74	0,68	0,63
ID - 142	0,11	0,08	0,09	0,07	0,07						
ID - 146	0,51	0,93	1,10	1,19	2,17						
ID - 147	0,55	0,50	0,53	0,53	0,61						
ID - 148	0,18	0,16	0,13	0,13	0,09						

Fonte: Autor.

Quanto a classificação, os valores de FC indicam contaminação baixa para os metais investigados Pb, Cu, Cr, Ni, Zn tanto no setor A, quanto no setor B (Tab. 18). Na Fig. 19 é possível observar como as amostras analisadas estão distribuídas espacialmente de maneira semelhante sobre a área investigada quanto a classificação do nível de contaminação.

Tabela 18: Poluição em sedimentos conforme a classificação de proposta por Hakanson (1980). **B** - Contaminação baixa, **M** - contaminação moderada.

Classificação do fator de contaminação nos sedimentos superficiais												
Setor A						Setor B						
Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Amostras	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
ID - 98	B	B	B	B	B	III - 103	B	B	B	B	B	
ID - 107	B	B	B	B	B	III - 107	B	B	B	B	B	
ID - 108	B	B	B	B	B	III - 108	B	B	B	B	B	
ID - 114	B	B	B	B	B	III - 109	B	B	B	B	B	
ID - 115	B	B	B	B	B	III - 112	B	B	B	B	B	
ID - 121	B	B	B	B	B	III - 113	B	B	B	B	B	
ID - 122	B	B	B	B	B	III - 114	B	B	B	B	B	
ID - 124	B	B	B	B	B	III - 115	B	B	B	B	B	
ID - 125	B	B	B	B	B	III - 119	B	B	B	B	B	
ID - 126	B	B	B	B	B	III - 120	B	B	B	B	B	
ID - 137	B	B	B	B	B	III - 121	B	B	B	B	B	
ID - 138	B	B	B	B	B	III - 125	B	B	B	B	B	
ID - 139	B	B	B	B	B	III - 126	B	B	B	B	B	
ID - 140	B	B	B	B	B	III - 127	B	B	B	B	B	
ID - 141	B	B	B	B	B	III - 128	B	B	B	B	B	
ID - 142	B	B	B	B	B							
ID - 146	B	B	M	M	M							
ID - 147	B	B	B	B	B							
ID - 148	B	B	B	B	B							

Fonte: Autor.

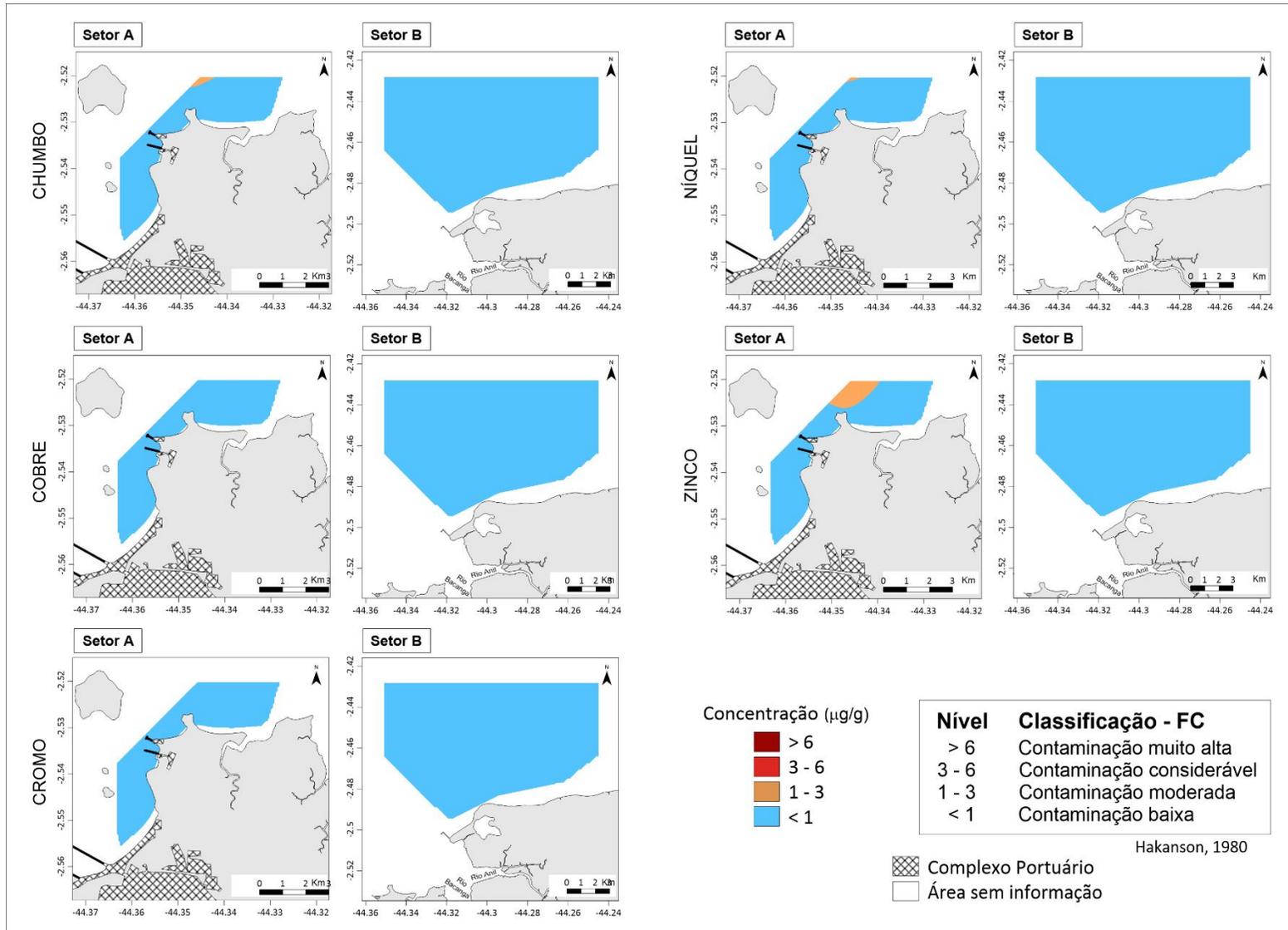


Figura 19- Mapas de distribuição espacial do fator de contaminação (FC) nos sedimentos superficiais da Baía de São Marcos. Fonte: Autor.

6 DISCUSSÃO

A caracterização dos sedimentos estuarinos da BSM é importante para o entendimento da dinâmica dos metais. A BSM é caracterizada por uma hidrodinâmica muito forte, onde as correntes com aproximadamente 4 m/s escavam o fundo fazendo com que essa baía possua profundidade superior a 20 m, o que favorece a navegação nessa região (Santos 2009).

No setor A ocorre predominância de sedimentos finos mesmo com a região apresentando alta hidrodinâmica. Segundo Moraes (1977), essa deposição ocorre devido a disposição de bancos que agem como barreiras para esses sedimentos, visto que essa acumulação de lama é proveniente da erosão da Ilha do Medo, associada ao transporte que ocorre no rio Mearim. Ao contrário do que ocorre no setor A, há predominância de sedimentos grosseiros no setor B, mostrando a alta hidrodinâmica da área. Nelson & Lamothe (1993) e Santos *et al.* (2019) observaram a presença de areia fina a jusante do Estuário do Rio Anil.

Segundo Santos (2009), em áreas protegidas próximas as instalações portuárias no local, o predomínio é de lama, devido estas instalações atuarem como uma proteção contra a alta hidrodinâmica, proporcionando a decantação de sedimentos finos na área. Os manguezais próximos também contribuem com o aporte de lama carregados pelos processos de lavagem. Ademais o setor A possui áreas rasas que permitem a deposição de lama, devido a dinâmica pouco expressiva durante a maré baixa.

Samaritano *et al.* (2013) afirmam que a predominância na BSM são frações de areia fina e muito fina. Azevedo (2019) também observou a predominância de areia (83% no período seco e 85% no período chuvoso) no Complexo Estuarino Arraial/São José (CEASJ) e sedimentos finos limitados as margens. Segundo Budiyanto & Lestari (2014) os sedimentos grosseiros podem impedir que os metais se acumulem no leito estuarino, devido frações mais finas possuírem maior área de superfície específica, permitindo que metais se liguem aos grãos, e assim, ocorra um aumento do conteúdo dos metais nos sedimentos.

Na BSM os valores de COT demonstram maior afinidade com os sedimentos mais finos (< 0,63 μm). O setor A possui maior teor de COT devido os sedimentos mais finos (siltes e argilas) concentrarem mais matéria orgânica que sedimentos arenosos. Santos *et al.* (2019) encontrou valores de matéria orgânica na BSM variando de 0,61 a 3,62% e 16,53% no Estuário

do Rio Anil. Ainda segundo a autora, estes teores são significativamente baixos quando comparados a outras áreas de manguezais, visto o tamanho do bioma na região.

Possíveis fontes para o COT no estuário são os manguezais, pois seus sedimentos apresentam uma quantidade alta de matéria orgânica em decomposição, e que acaba sendo redistribuída pelo canal estuarino. O CONAMA 454/2012 apresenta um valor de alerta para COT de 10%, assim, os resultados obtidos neste trabalho estão abaixo do valor referenciado.

Outra fonte de matéria orgânica é o despejo de esgoto doméstico *in natura* e disposição inadequada de resíduos sólidos. Segundo Anjos Neto (2006), a cidade de São Luís possui cinco bacias de esgotamento sanitário, sendo que as bacias do Anil, Bacanga e Oceânica estão inseridas na área do presente estudo. Ainda conforme o autor, esse sistema de esgoto não é muito eficiente, pois a bacia do Anil e Bacanga possuem apenas uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e a Bacia Oceânica não possui nenhuma ETE, desta forma, grande parte do esgoto é despejado diretamente na BSM sem nenhum tipo de tratamento.

A degradação da matéria orgânica através da respiração anaeróbica por bactérias, reduzem o potencial redox, e estas características redutoras permitem que a retenção de metais. Segundo Brigante e Espíndola (2003), conforme citado por Delgado (2019, p. 57), em áreas onde ocorre altos teores de matéria orgânica, indicam uma maior capacidade de complexação com metais, uma vez que a matéria orgânica possui uma alta afinidade com os metais, tornando-os mais disponíveis na coluna d'água. Isto foi verificado no setor A, onde apresentou uma correlação entre os dados de COT e metais nos sedimentos. Este carbono orgânico pode reduzir a biodisponibilidade de contaminantes orgânicos e afetar as capacidades preditivas de GQS (Di Toro *et al.* 1991).

Quanto à distribuição dos metais nos sedimentos, estes apresentaram padrões semelhantes nos dois setores estudados, ressaltando que o Cr e Zn possuem concentrações mais altas quando comparados com os valores de Pb, Cu e Ni (Tab. 16).

Os valores das concentrações de metais Pb, Cu, Cr, Ni, Zn obtidos foram comparados com os valores da legislação vigente no Brasil. Assim, foi observado que os resultados deste estudo estão abaixo do Nível 1 (Tab. 8) permitido pelo CONAMA 454/2012 para águas salinas, onde este nível representa o valor limite que raramente ocorre algum tipo de efeito na biota. No Brasil, os GQS são ferramentas importantes como valores orientadores da toxicidade de

sedimentos, desde que estejam associados a outras linhas de evidências. Porém, apresentam limitações quanto a predição de toxicidade para a saúde humana (Silvério 2003).

Essas concentrações quando comparadas aos valores de orientação do NOAA estão abaixo dos valores de referências de TEL (Tab. 3), ressaltando que o NOAA recomenda que o GQS seja utilizado em conjunto com outros métodos de avaliação. Deste modo, os índices de qualidade dos sedimentos fornecem avaliações práticas nas interpretações quanto a toxicidade biológica, e podem ser utilizados na identificação de áreas contaminadas em locais específicos, regionais e nacionais (NOAA 2005).

As concentrações de Pb encontradas Tab. 12 estão próximas a valores encontrados em estudos pretéritos realizados na BSM. A presença de Pb geralmente está associada a minérios contendo zinco. Outra fonte potencial é à disposição inadequada de resíduos sólidos, como pilhas e baterias, e da atividade portuária devido a erosão dos cascos de navios, onde o Pb pode ser encontrado nas tintas e equipamentos.

Os despejos de efluentes domésticos são as possíveis fontes de Pb. Isso foi observado por Oliveira *et al.* (2016) no Estuário do Rio Pará e em outros dois rios que drenam o estuário, onde a assinatura isotópica de Pb nos sedimentos de fundo indicavam uma contribuição antrópica. O estudo realizado por Santos *et al.* (2019) na BSM e no Estuário do Rio Anil (ERA) encontraram valores de Pb entre 1,37 e 43,27 $\mu\text{g/g}$. Nascimento (2013) e Silva *et al.* (2014) realizaram estudo no Rio Tibiri e encontraram valores semelhantes de Pb entre 8,2 e 14,2 $\mu\text{g/g}$ e 8,2 e 14,5 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, corroborando com o estudo atual. Silva *et al.* (2015) apresentaram concentrações de Pb no Rio Bacanga que variaram entre 25,4 e 94,80 $\mu\text{g/g}$. Delgado (2019) encontrou na BSM valores de 0,49 e 1,62 $\mu\text{g/g}$ que estão bem abaixo das concentrações no presente estudo. Os resultados encontrados pelos autores acima corroboram com o presente estudo de que a área não apresenta contaminação relacionada ao Pb.

No que se refere ao Cu, este metal possui complexação forte com a matéria orgânica e lama, principalmente no setor A. Por outro lado, a presença de Cu no setor B foi baixa provavelmente devido a granulometria mais grossa e a baixa concentração de matéria orgânica. De acordo com Passos *et al.* (2011), o Cu é ligado geralmente a fração residual do sedimento e essa característica quando associada ao material mais fino possibilita entender a baixa concentração de Cu na BSM.

A presença do Cu na BSM pode ser um indicativo da ação antrópica na região através dos emissários de esgotos domésticos que despejam esse material *in natura* no estuário. Esse metal também pode ser liberado através das tintas anti-incrustantes usadas nos barcos que navegam na BSM; ou também pelo influxo de fungicidas usados na agricultura nas bacias de drenagem.

A concentração máxima de Cu encontrada por Silva *et al.* (2015) no rio Bacanga foi de 13,82 $\mu\text{g/g}$, enquanto Santos *et al.* (2019) encontraram concentrações de Cu que variaram de 0,32 $\mu\text{g/g}$ a 18,53 $\mu\text{g/g}$ na BSM, valores superiores ao encontrado neste trabalho. O estudo realizado por Jesus *et al.* (2021) na BSM mostra concentrações de Cu variando de 2,99 $\mu\text{g/g}$ a 10,32 $\mu\text{g/g}$.

Em relação ao Cr, este metal apresentou concentrações mais altas quando comparado ao Pb, Cu e Ni, principalmente nas áreas próximas ao porto. Isto se deve provavelmente à utilização de tintas usadas nas embarcações que navegam nesta região para evitar a bioincrustação de organismos marinhos, estas tintas são conhecidas também como “tintas envenenadas”. Assim como o Pb, essa concentração do Cr pode ser devido à disposição irregular dos resíduos sólidos. O Cr também está presente em fertilizantes possivelmente utilizados nas plantações e, carregados para a BSM pelos rios da parte mais interna do estuário.

Um exemplo do transporte de Cr por rios foi descrito por Lima *et al.* (2017), onde encontraram concentrações de Cr variando de 42,3 mg.kg^{-1} a 71,4 mg.kg^{-1} durante a estação menos chuvosa em canais do Estuário do Rio Pará, o que reforça a origem geoquímica de Cr neste local. Silva *et al.* (2015) encontraram concentração máxima de 90,45 mg.kg^{-1} para o Cr em sedimentos da barragem do rio Bacanga, enquanto nos tributários do rio a concentração foi de 32,8 mg.kg^{-1} . A provável fonte de Cr nos sedimentos da Barragem do Bacanga é o esgoto não tratado, pois a ocupação humana aumentou após a construção dessa barragem.

Quanto ao Ni, apresentou distribuição espacial semelhante ao Pb e Cu com valor máximo de 20 $\mu\text{g/g}$. Estas concentrações de Ni, são provavelmente produtos da dragagem de portos e canais nessa área, sendo uma possível fonte de contaminação, assim como a corrosão de metais e ligas metálicas utilizadas em embarcações e equipamentos portuários. Outra possível fonte são os resíduos poluídos despejados pelos esgotos sem qualquer tipo de tratamento. Segundo Baptista Neto *et al.* (2013) o Ni também pode ter origem hospitalar.

Para Costa *et al.* (2015), o Ni pode apresentar correlação com o carbonato de cálcio e a matéria orgânica, onde estes, podem atuar como agentes transportadores deste metal. Delgado (2019) estudou a BSM e encontrou pH médio de 8,22, podendo este pH influenciar diretamente no metal analisado.

Estudo realizado por Jesus *et al.* (2021) na BSM, em área com influência dos portos, mostra valores das concentrações de Ni de 124,49 mg/kg, sendo este valor muito superior aos valores apresentados no atual estudo. Este valor está muito acima dos níveis recomendados pelo CONAMA 454/2012. Santos *et al.* (2019) observaram valor de 33,32 µg/g para o Ni no ERA devido ao despejo de esgoto doméstico através de emissários no local, e provavelmente, a resíduos poluídos de origem hospitalar, o que é corroborado pela presença de um hospital próximo a margem do rio Anil.

Como mostrado na Tab. 12, o Zn apresentou valores mais altos nas concentrações do que os outros metais analisados neste trabalho. A concentração máxima de Zn foi de 100 µg/g no setor A. Ainda assim, este é um valor baixo comparado ao valores-guia do CONAMA 454/2012 e do NOAA. Quando o Zn está associado ao Fe e Ni em sedimentos arenosos, pode ser um indicativo de fonte natural, por outro lado, em sedimentos finos pode ter origem antrópica (USEPA 1989). Os resíduos hospitalares, efluentes domésticos, combustão de combustíveis fósseis são possíveis fontes de Zn para o ambiente estuarino (Oliveira & Marins 2011).

O Zn tem potencial para precipitar em ambientes com óxi-hidróxidos de Fe e Mn quando associado ao grupo dos carbonatos e o CaCO₃ pode atuar como um agente de diluição na concentração dos metais (Santos *et al.* 2019). Ainda conforme esta autora, na BSM, o CaCO₃ é devido a influência marinha no ambiente de macromaré, enquanto no ERA é devido a restos de conchas de gastrópodes nos sedimentos.

As concentrações de Zn no presente estudo foram superiores ao observado por Silva *et al.* (2015) no rio Bacanga e por Santos *et al.* (2019) na BSM e ERA, onde as concentrações máximas obtidas foram 94,49 mg.kg⁻¹ e 77,14 µg.g⁻¹, respectivamente. Por outro lado, Corrêa (2012) encontrou valores superiores aos observado no atual estudo, onde as concentrações de Zn variaram de 27 a 125 mg.kg⁻¹ em sedimentos do rio Bacanga.

Em relação ao fator de enriquecimento, quando $FE > 1$, isto indica poluição antropogênica por metais. Os sedimentos apresentaram baixo enriquecimento para todos os metais investigados. A partir dos mapas de distribuição dos FE na Fig. 17, foi possível observar que houve maior enriquecimento de metais nos sedimentos arenosos, provavelmente devido ao despejo direto de efluentes domésticos e industriais no local. É válido salientar que o Al foi usado como elemento normalizador, assim o FE tende a superestimar os valores quando comparados com os níveis da crosta continental. A origem do Al na região costeira do Maranhão pode ser devido aos depósitos sedimentares de bauxitas presentes nas bacias de drenagens, sendo lixiviados e transportados por descarga fluvial do continente para o estuário (Santos 2019).

Na Fig. 17 podemos observar que o enriquecimento de Cr, Pb e Ni são os que apresentam maiores FE com valores de 36,84%, 26,32% e 21,05%, respectivamente, com enriquecimento moderado nas porções sudeste e sudoeste do setor B. Isto é possivelmente devido aos rejeitos urbanos ocasionados pelo crescimento urbano na área, materiais carreados pelos rios oriundos de áreas mais internas ao continente.

Para Budiyanto & Lestari (2014), a presença de água salina com pH básico favorece a precipitação de metais, onde a deposição de metais dissolvidos e particulados contribuem para o enriquecimento destes nos sedimentos. Santos (2019) observou forte enriquecimento para o Pb no Estuário do Rio Anil, nas frações granulométricas $< 2 \text{ mm}$ e $< 63 \mu\text{m}$, sugerindo uma origem antropogênica.

O índice de geoacumulação (I_{geo}) é semelhante ao FE e estima a extensão do acúmulo de metal, sendo usado como critério na avaliação da intensidade da poluição por metais. Considerando que os setores A e B foram classificados como moderado a fortemente poluídos, isto torna estas áreas preocupantes em relação à poluição, principalmente tratando-se do Cr e Zn que tiveram os maiores valores de I_{geo} . Para Santos (2019), o Cr na BSM indica que possivelmente está co-precipitado aos óxi-hidróxidos de Fe, enquanto o Zn e Ni provavelmente estão associados ao CaCO_3 e a MO. Segundo Abraham & Parker (2007), o I_{geo} devido envolver logaritmo e multiplicação 1,5 em seu denominador, não é fácil de ser comparado a outros índices de enriquecimento metálico.

Com objetivo de identificar se os metais presentes nas amostras de sedimentos estavam acima das condições naturais, tendo em vista as atividades antrópicas que ocorrem na BSM, o

FC mostrou baixas concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ($FC < 1$). Assim, mesmo com a crescente urbanização e atividades portuárias na área de estudo, o FC sugere origem natural destes metais.

Existem trabalhos na BSM que mostram a contaminação de sedimentos por metais e seus efeitos em organismos. Carvalho-Neta *et al.* (2019) e Oliveira *et al.* (2019) observaram diferença no tamanho de crustáceos (*U. cordatus*) na BSM, relacionando este fato a exposição desses organismos aos metais presentes em sedimentos de mangue. Desta forma, é possível dizer que já ocorre uma contaminação por metais nos sedimentos neste local, contudo, devido a elevada hidrodinâmica da BSM estes contaminantes não são depositados nas áreas mais afastadas das fontes poluidoras.

7 CONCLUSÃO

A avaliação da concentração de metais nos sedimentos da BSM mostrou que segundo os critérios adotados pelo CONAMA 454/12 e NOAA, o Pb, Cu, Cr, Ni e Zn não possuem impacto relevante na área, pois suas concentrações estão abaixo daquelas que raramente poderiam causar algum tipo de efeito adverso na biota, e afetar o equilíbrio do ecossistema. Vale ressaltar que mesmo abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e internacional, o Cr e Zn tiveram as maiores concentrações nos sedimentos, sendo necessário maior atenção a estes metais.

A granulometria dos sedimentos na BSM foi predominantemente arenosa em ambas áreas estudadas. Os teores de COT foram muito baixos ($< 1,7\%$) indicando sedimentos de natureza mineral. Tanto a granulometria quanto os teores de COT podem ser justificados pela alta hidrodinâmica da área.

Em relação aos índices utilizados, o FE sugere que a área de estudo possui baixo enriquecimento de metais, principalmente na fração areia, podendo este resultado ter sido superestimado pelo Al como normalizador. O I_{geo} classificou a área como moderadamente a fortemente poluída para Cr e Zn, ressaltando sua dificuldade de comparação com outros índices devido ao logaritmo e a multiplicação por 1,5 no denominador em sua função. De acordo com os valores de FC, toda a área possui contaminação baixa por metais.

Devido ao que foi exposto sobre a qualidade de sedimentos, os índices apresentam resultados divergentes, pois utilizam parâmetros diferentes para o cálculo. Deste modo, não há o índice certo ou errado, e sim, o mais adequado para cada objetivo de trabalho. Isto ressalta a importância da necessidade de adaptação destes índices aos ambientes tropicais e aos resultados de ecotoxicologia de espécies tropicais.

REFERÊNCIAS

- Abraham G. M. S. & Parker R. J. 2007. Assessment of heavy metal enrichment factors and degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*. **136** (1-3):227-238
- Agency for Toxicology Substance and Disease Registry – ATSDR. 1994. *Toxicological profile for zinc*. Atlanta. 243 p.
- Aguiar G.A. 1971. Revisão geológica da Bacia paleozóica do Maranhão. In: SBG, 25º Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo. *Anais[...]*. São Paulo, v. 3, p.113-122
- Allen T. 1990. *Particle size measurement*. 4 ed. London, Chapman and Hall. 806 p.
- Alloway B. J. & Ayres D. C. 1993. *Chemical principles of environmental pollution*. Londres, Black Academic & Professional. 291 p.
- Alves J. P. H., Garcia C. A. B., Azevedo M. P. D., Oliveira A. P. C. 2001. Avaliação da toxicidade de metais em sedimentos que recebem despejos de água produzida usando a relação metal/sulfeto volatilizado em meio ácido. In: 1º Congresso de P&D em Petróleo e Gás, Natal. *Anais[...]*. Natal,
- American Public Health Association - APHA. 2017. Standard methods for examination of water and wastewater. 23 ed. Washington: American Public Health Association.
- Amiard-Triquet C. & Rainbow P. S. 2009. *Environmental assessment of estuarine ecosystems – a case study*. Boca Raton, USA, CRC Press, 355 p.
- Amorim K. B. K. & Angélica R. S. 2011. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de São Luís-Grajaú, Maranhão. *Cerâmica*. **57**:483-490.
- Anaisse Júnior J. 1999. *Fácies costeiras dos depósitos Itapecuru (Cretáceo), região de Açailândia, bacia do Grajaú*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 86 p.
- Anjos Neto S. P. 2006. *Aspectos históricos e diagnóstico técnico operacional do sistema de esgotos sanitários de São Luís*. São Luís, [s.n].
- Azevedo F. A. & Chasin A. A. M. 2003. *Metais: gerenciamento da toxicidade*. São Paulo, Atheneu. 554 p.
- Azevedo I. H. R. 2019. *Dinâmica e distribuição de metais no complexo estuarino Arraial/São José, Maranhão*. MS Dissertation, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 127 p.
- Baptista Neto J. A., Peixoto T. C. S., Smith B. J., McAlister J. J., Patchineelam S. M., Patchineelam S. R., Fonseca E. M. 2013. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. **85**(4):1317-1327.

Baran E. J. 1997. Selenio: la importância de um elemento traça essencial. *Ciencia y Investigación*. **50**:39-43.

Brasil. *Lei nº 12.651*, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. Diário oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 25 mai. 2012. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm. Acesso em: 07 jun. 2017.

Bruand A. 2002. Concentration and mobility of lithogenic trace metal in soils: significance of anthropogenic lateral redistributions. *Geoscience*. **334**:581-582.

Buat-Menard P. 1979. *Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie des métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique Nord*. PhD Thesis, Universidad Paris VI, 434.

Buchman M. F. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle, WA. Office of response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric and Administration. p. 34.

Budiyanto F. & Lestari L. 2014. Distribution of metals in Cissanggarug estuary sediment west Java, Indonésia. *Marine Research in Indonesia*. **39**(1):23-30.

Burton Jr G. A. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*. **3**:65-76.

Cabelo-Garcia A. & Prego R. 2003. Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (NW Spain). *Marine Environmental Research*. **56**:403-422.

Callender E. 2003. Heavy metals in the environment – historical trends. In: Holland, H. D.; Turekian, K. K. (ed.). *Treatise on geochemistry*. 2 ed. Elsevier. 59-89 p.

Carvalho-Neta R. N. F., Andrade T. O. M., Oliveira S. R. S., Torres Junior A. R., Cardoso W. S., Santos D. M. S., Batista W. S., Serra I. M. R. S., Brito N. M. 2019. Biochemical and morphological responses in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) as indicators of contamination status in mangroves and port areas from northern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*. **26**:15884-15893.

Chester R. 1990. *Marine geochemistry*. London, Unwin Hyman, 698 p.

Chrastný V., Sillerová H., Vítková M., Francová A., Jehlická J., Kocourková J., Aspholm P. E., Nilsson L. O., Berglen T. F., Jensen H. K. B., Komárek M. 2018. Unleaded gasoline as a significant source of Pb emissions in the Subarctic. *Chemosphere*. **193**:230-236.

Church T. M. & Scudlark J. R. 1998. *Trace metals in estuaries: a Delaware Bay synthesis*. Metal Speciation and Contamination of Surface Water. *GeoJournal*. **1**:1-20.

Clark M. W., McConchie D., Lewis D. W., Saenger P. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology*. **149** (3-40):147-171.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2012. Resolução nº454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/dragagem-sob-novas-regras>. Acesso em: 24 ago. 21.

Cornus S., Deschatrettes V., Salvador-Blands S., Clozel B., Hardy M., Branchut S., Le Forestier L. 2005. Trace elements accumulation in Mn-Fe-oxides nodules of a planosolic horizon. *Geoderma*. **125**:11-24.

Corrêa L., B. 2012. *Distribuição e fracionamento de metais traço nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga, São Luís – Ma*. MS Dissertation, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

Costa E. C. T. A. 2008. *Diagnóstico ambiental das águas do estuário Jundiá-Potengi pela determinação dos índices de qualidade da água e toxidez*. MS Dissertation, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal. 125 p.

Costa E. S., Grilo C. F., Wolff G. A., Thompson A., Figueira R. C. L., Neto R. R. 2015. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **9**(1-2):259-268.

Delgado J. F. 2019. *Avaliação do impacto da atividade antropogênica na dinâmica dos metais pesados na Baía de São Marcos – São Luís/MA*. MS Dissertation, Instituto de Geociências. Universidade Federal Fluminense, Niterói. 98 p.

Di Toro D. M., Zarba C. S., Hansen D. J., Berry W. J., Swartz R. C., Cowan C. E. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **10**:1541– 1583.

Diop C., Dewaelé D., Cazier F., Diouf A., Ouddane B. 2015. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. *Chemosphere*. 138:980-987.

Du Laing G., De Vos R., Vandecasteele B., Lesage, E., Tack F. M. G., Verloo M. G. 2008. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **77**(4):589–602.

Duquesne S., Newton L. C., Giusti L., Marriott S. B., Stark H. J., Bird D. J. 2006. Evidence for declining levels of heavy metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K. and their spatial distribution in sediments. *Environmental Pollution*. **143**(2):187-196.

Eichler A. Gramlich G., Kellerhals T., Tobler, L. Schwikowski M. 2015. Pb pollution from leaded gasoline in South America in the context of a 2000-year metallurgical history. *Science Advances*. **1**(2):1-8.

El-Robrini M., Marques V. J., Silva, M. A. M. A., El-Robrini, M. H. S., Feitosa, A. C., Tarouco, J. E. F., Santos, J. H. S., Viana, J. R. 2015. Erosão e progradação do litoral brasileiro - Maranhão.

Eppinger R.G., Giles S.A., Lee G.K., Smith S.M. 2015. Second project de reinforcement institutionnel du secteur minier de la republique Islamique de phase II: Geochemistry - database

creation, data quality assessment, and geochemical maps – Final report on compilation and validation of geochemical data. United States Geological Survey, Virginia. p. 60.

Feitosa, A. C. 1989. *Evolução geomorfológica do litoral norte da ilha do Maranhão*. MS Dissertation, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 210 p.

Ferreira Jr. C. R. P. 1996. *Neotectônica na bacia de São Luis*. MS Dissertation. CPGG/UFPA: 139 p.

Forstner U., Calmano W., Conrath, K., Jaksch H., Schimkus C., Schoer J. 1981. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. In: Proceeding of International Conference of Heavy metals in the environment. Amsterdam, The Netherlands. p. 698-704.

Forstner U., Patchineelam S. R. 1981. Chemical associations of heavy metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North Sea. *Rapports et proces-verbaux des roces-verbaux des eunions*. **181**:49-58.

Frohlich M. F., Napolini B. F., Volschan Jr I. 2015. A evolução do processo de avaliação e gerenciamento de material relacionado às atividades de dragagem no Brasil: Uma análise comparativa entre as Resoluções CONAMA nº 344/04 e nº 454/12. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. **20**(1):131-140.

Garcia C. A. B., Passos E. A., Alves J. P. H. 2011. Assessment of trace metals pollution in estuarine sediments using SEM-AVS and ERM–ERL predictions. *Environmental Monitoring and Assessment*. **181**:385-397.

Gerencia de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais – GEMA. 2003. Execução do plano de gerenciamento participativo dos recursos hídricos da área de proteção ambiental (APA) da baixada maranhense - relatório final. São Luís: GEMA. 38 p. [cd-rom]

Goés A. M. O. 1981. *Estudos sedimentológicos dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru no nordeste do Estado do Pará e nordeste do Maranhão*. MS Dissertation. Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, Universidade Federal do Pará, Belém, 55 p.

Gonçalves R. A., Carvalho I. S. 1996. Contribuição ao estudo da sedimentação da Formação Itapecuru – região de Itapecuru-mirim, bacia do parnaíba (cretáceo inferior) - Maranhão - Brasil. *Revista de Geologia*. **9**:75-81.

Gorayeb P. S. S., Gaudette H., Moura C. A. V., Abreu F. A. M. 1999. Geologia e geocronologia da Suíte Rosário, nordeste do Brasil e sua contextualização geotectônica. *Revista Brasileira de Geociências*. **29**(4):571-578.

Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*. **14**:975-1001.

Halpern B. S., Frazier M., Potapenko J., Casey K. S., Koenig K., Longo C., Lowndes J.S., Rockwood R.C., Selig E. R., Selkoe K. A., Walbridge S. 2015. Spatial and temporal changes in cumulative human impacts on the world's ocean. *Nature Communications*. **6**:7615.

Hatje V., Andrade R. L. B., Oliveira C. C., Polejack A., Gxaba T. 2021. Pollutants in the South Atlantic Ocean: Sources, Knowledge Gaps and Perspectives for the Decade of Ocean Science. *Frontier in Marine Science*. **8**:1-17.

Huisman D. J., Vermeulen F. J. H., Baker J., Veldkamp A., Kroonenberg S. B., Klaver G. Th. 1997. A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*. **59**(3):163-174.

Igreja H. L. S. 1992. *Aspectos tectono-sedimentares do fanerozóico do NE do estado do Pará*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 192 p.

Instituto Brasileiro DE Geografia E Estatística - IBGE. 1997. *Zoneamento geoambiental do Estado do Maranhão*. Salvador, Bahia – Brasil, p. 44.

Jeffrey R. B., Hudson G. 2001. A flexible methodology for the characterisation of soils: a case study of the heavy metal status of a site at dornach. *Science of the Total Environment*. **264**(1-2):153-162.

Jesus W. B., Andrade T. S. O. M., Soares S. H., Pinheiro-Sousa D. B., Oliveira S. R. S., Torres H. S., Protazio G. S., Silva D. S., Santos D. M. S., Carvalho-Neta A. V., Benjamin L. A., Carvalho-Neta R. N. F. 2021. Biomarkers and occurrences of heavy metal sins sediment and the bioaccumulation of metals in crabs (*Ucides cordatus*) in impacted mangroves on the Amazon coast, Brazil. *Chemosphere*. **271**:129444.

Klein E. L., Larizzatti J. H., Marinho P. A. C., Rosa-Costa L.T., Luzzardo R., Faraco M. T. L. Geologia e recursos minerais da folha Cândido Mendes, SA.23-V-D-II: estado do Maranhão: escala 1:100 000. Belém: CPRM, 2008b. 146 p. Programa geologia do Brasil - PGB; Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil – PLGB.

Klein E. L. & Sousa C. S. 2012. *Geologia e recursos minerais do Estado do Maranhão: sistema de informação geográfica – SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e de recursos minerais do Estado do Maranhão*. Escala 1:750.000. Belém, Serviço Geológico do Brasil – CPRM.

Krantzberg G., hartig J., Maynard L., Burch K., Ancheta C. 1999. Deciding when to intervene: Data interpretation tools for making sediment management decisions beyond source control. In: Workshop to evaluate data interpretation tolls used to make sediment management decisions held at the Great Lakes, Windsor, 1998. Windsor University, Institute for Environmental Researche (med).

Krueger C. P. 2005. Levantamentos batimétricos. *Revista Infogeo* 39 (MUNDOGEO). Disponível em: <https://mundogeo.com/2005/09/27/levantamentos-batimetricos/>. Acesso em: 13 jan. 2022.

Lacerda L. D., Marins R. V., Vaisman A. G., Maia S. R. R., Aguiar J. E., Dias F. J. S. 2004. Contaminação por metais pesados nas bacias inferiores dos rios Curimataú e Açú (RN) e rio Jaguaribe (CE). Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal do Brasil (ISME/BR); Instituto de Ciências do Mar (Labomar-UFC); Associação Brasileira dos Criadores de camarão (ABCC). Fortaleza. 63 p.

Lebeuf M., Caltais D., Larouche P., Lavoie D., Lefavre D., Starr M., Scarratt M. 2019. Recent distribution, inventories and temporal trends of suspended particulate matter in the St. Lawrence Estuary, Canada. *Regional Studies in Marine Science*. **29**:10066

Leite A. 2023. *Background geoquímico de solos e sedimentos da Ilha de São Luís e Baía de São Marcos, Estado do Maranhão, para avaliação de impactos ambientais urbanos e industriais*. PhD Theses. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. No prelo.

Li Q., Cheng H., Zhou T., Lin C., Guo S. 2012. The estimated atmospheric lead emissions in China, 1999-2009. *Atmospheric Environment*. **60**:1-8.

Lima E. A. M. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Belo Horizonte. 172 p.

Lima E. A. M. & Leite J. F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar do parnaíba: integração geológico-metalogenética: Relatório final, etapa III. Belém: DNPM; CPRM, v.1, 190 p.

Lima H. P. 2019. *Circulação hidrodinâmica no Complexo Estuarino de São Marcos (MA – Brasil)*. MS Dissertation. Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 96 p.

Lima M. W. Santos M. L. S., Faial K. C. F., Freitas E. S., Lima M. O., Pereira J. A. R., Cunha I. P. R. T. 2017. Heavy metals in the bottom sediments of Furo of Laura estuary, Eastern Amazon, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **118**(1-2):403-406.

Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio: A Journal of the Human Environment*. **36**(1):19-32.

Loring D. H. 1982. Geochemical factors controlling accumulation and dispersal of heavy metals bay of Fundy sediments. *Canadian Journal of Earth Science*. **19**:930-944.

Machado C. G. 2007. *Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no eixo Leste – Oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil*. MS Dissertation. Programa de pós-graduação em geologia ambiental, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 100 p.

Machado W., Borrelli N. L., Ferreira T. O., Marques A. G., Osterrieth M., Guizan C. 2014. Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. *Marine Pollution Bulletin*. **79**(1-2):365-70.

Mallmann F. J. K. & Schenato R. B. 2008. Impactos ambientais relacionados com a atividade antrópica: o papel do solo. 1º semestre 2008, 4 f. Disciplina de fertilidade do solo, Curso de agronomia, Departamento de Solos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria.

Marins R. V., Paula Filho F. J., Maia S. R. R., Lacerda L. D., Marques W. S. 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*. **27**(5):763 -770.

Marques J. S. J., Rangel T. P., Brito F. P., Almeida M. G., Salomão M. S. M. B., Gobo A. A. R., Souza-Santos L. P., Araújo-Castro C. M. V., Costa M. F., Rezende C. E. 2011. Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE - Brasil. *Revista da Gestão Costeira Integrada*. **11**(4):379– 387.

Matos W. O., Nobrega J. A., Souza G. B., Nogueira A. R. A. 2008. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*. **31**(6):1450-1454.

Milanez B. IX encontro nacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, Curitiba, Brasil, 2007. In: Oliveira, R. Marins, R. 2011. 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*. **3**(2):88-102

Milen A. F., Costa A. S., Melo A. V. L., Aroucha F. L., Dias L. J. B. S. 2006. Complexo portuário da baía de São Marcos: contribuições às análises geoambientais. In: VI simpósio Nacional de Geomorfologia. Goiânia. **26**(2).

Miranda L. B., Castro B. M., Kjerfve B. 2002. Princípios de oceanografia física de estuários. Editora da Universidade de São Paulo: Brasil.

Morais J. O. 1977. O processo de sedimentação na Baía de São Marcos. Estado do Maranhão, Brasil. *Arquivo de Ciências do Mar, Fortaleza*. **17**(2):153-164.

Mozeto A. P., Umbuzeiro G. A., Jardim W. F. 2006. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos. Cubo Multimídia. 224 p.

Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*. **2**:108-118.

Nascimento A. S. 2013. *Distribuição e fracionamento de metais em sedimentos de mangue do Rio Tibiri na ilha do Maranhão*. MS Dissertation, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 57 p.

Nascimento L. A. 2008. *Avaliação da influência da produção de petróleo na concentração de metais traços e orgânicos totais em sedimentos da Bacia Piranhas-Açu*. MS Dissertation. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do rio Grande do Norte, Natal. 108 p.

National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA. 2005. *Sediment quality guidelines evaluating methods for assessing sediment quality in Great Lakes*. Miami.

Nelson C. H. & Lamothe P. J. 1993. Heavy metals anomalies in Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. *Estuaries*. **16**(3):496-511.

Nriagu J. O. 1990b. Global metal pollution: poisoning the biosphere? *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*. **32**(7):7-33.

Nunes B., Paixão L., Nunes Z., Amado L. L., Ferreira M. A. P., Rocha R. M. 2020. Use of biochemical markers to quantify the toxicological effects of metals on the fish *Sciades herzbergii*: potential use to assess the environmental status of Amazon estuaries. *Environmental Science and Pollution Research*. **27**(6):30789–30799.

Oliveira D. C., Lafon J. M., Lima M. O. 2016. Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil. *International Journal Sediment Research*. **31**:226-236.

Oliveira O. M. C., Crus M. J. M., Queiroz A. F. S. 2009. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da baía de Camamu-Bahia. *Brazilian Journal o Aquatic Science and Technology*. **3**(2):1-8.

Oliveira R. C. B. 2012. *Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da Bacia Inferior do Rio Jaguaribe, nordeste do Brasil*. PhD Theses. Instituto de Ciências do Mar – Labomar. Fortaleza. 145 p.

Oliveira R. C. B. & Marins R. V. 2011. 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*. Fortaleza, **3**(2):88-102.

Oliveira S. R. S., Batista W. S., Sousa J. B. M., Noletto K. S., Lima I. M. A., Andrade T. S. O. M., Cardoso W. S., Carvalho-Neta R. N. F. 2019. Enzymatic and histological biomarkers in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) in an industrial port on the north coast of Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **102**:802-810.

Padial P. R. 2008. *Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP)*. MS Dissertation, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 109 p.

Papini C. J., Leal Neto R. M. 2006. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. In: CBECIMat ,17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu. Disponível em - < [https //www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf](https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf) > Acesso em- 25 ago. 2017.

Passos E. de A., Alves J. do P. H., Garcia C. A. B., Costa A. C. S. 2011. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **22**(5):828-835.

Pereira D. A. S. 2016. *Implementação e validação de um método analítico para determinação de carbono orgânico total*. MS Dissertation, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. 124 p.

Pereira J. C., Silva A. K. G., Nalini Júnior A., Silva E. P., Lena J. 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*. São Paulo, **30**(5):1249-1255.

- Poleto C., Merten G. H. 2008. Elementos traço em sedimentos urbanos e sua avaliação por guidelines. *Holos Environment*. **8**(2):100–118.
- Quináglia G. A. 2006. *Caracterização dos níveis de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista*. PhD Theses, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 239 p.
- Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M. H., Bashir S., Ullah S., Peng D. 2019. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. **26**:18003-18016.
- Reimann C. & Caritat P. 1998. Chemical elements in the environment: Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Berlin, Spring-Verlag. 398 p.
- Reitermajer D., Celino J. J., Queiroz A. F. S. 2011. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. *Microchemical Journal*. **99**(2):400-405.
- Ribeiro A. P. 2002. *Determinação de elementos-traços e outros de interesse em sedimentos lacustres da estação de tratamento de esgoto de Barueri, São Paulo, por ativação neutrônica*. MS Dissertation. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Ribeiro I., Castro A. C. L. 2017. Pescadores Artesanais e a Expansão Portuária na Praia do Boqueirão, Ilha de São Luís - MA. *Revista de Políticas Públicas*. **20**(2):863-884
- Rodrigues T. L. N., Araujo C. C., Camozzato E., Ramgrab G. E. 1994a. São Luís folha SA.23-Z-A, Cururupu folha SA.23-X-C: estado do Maranhão: escala 1:250.000. Brasília, DF: CPRM. 185 p. Programa levantamentos geológicos básicos – PLGB.
- Rosental R., Eagle G. A., Orren M. J. 1986. Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **22**:303-324.
- Rossetti D. F. 2001. Arquitetura deposicional da bacia de São Luís-Grajaú. In: Rossetti D. F., Góes, A. M., Truckenbrodt, W. (coords). O cretáceo na bacia de São-Luís Grajaú. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi. p. 31-46.
- Rossetti D. F. & Truckenbrodt, W. 1997. Revisão estratigráfica para os depósitos do Albiano terciário inferior na bacia de São Luís (MA), norte do Brasil. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*. Belém, **9**:29-41.
- Rudnick R.L. & Gao, S. 2003. The composition of the continental crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K., (eds.), *Treatise on Geochemistry*, 3, The Crust, Oxford, Elsevier-Pergamon, p. 1-64.
- Salin D. L. 2016. *Soybean Transportation Guide: Brazil 2015*. U.S. Dept. of Agriculture, Agricultural Marketing Service.
- Salomão M. S. M. B., Molisani M. M., Ovalle A. R. C., Rezende C. E., Lacerda L. D., Carvalho C. E. V. 2001. Particulate heavy metal transport in the lower paraíba do sul river basin, southeastern, Brasil. *Hydrological Processes*. **15**(4):587-593.

- Salomons W. & Förstner U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer-Verlag. 349 p.
- Samaritano L., Chagas F.M., Bernardino J.C.M., Siegle E., Tessler M.G., Uemura S. 2013. Hydrodynamic modeling over a sand wave field at São Marcos Bay, Brazil, In: Van Lancker, V. et al. (eds.) MARID 2013: Fourth International Conference on Marine and River Dune Dynamics. Bruges, Belgium, 15-17 April 2013. *VLIZ Special Publication*. **65**:241-247
- Santi A. M. M. & Sevá Filho A. O. 2004. Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento: casos na região do calcário ao norte de belo horizonte e possíveis generalizações. In: Encontro da ANPPAS - Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, Piracicaba. Anais. Encontro da ANPPAS, 1-18 p.
- Santos F. R., Neves P. A., Kim B. S. M., Taniguchi S., Lourenço R. A., Timoszczuk C.T., Sotão B. M.T., Montone R. C., Figueira R. C. L., Mahiques M. M., Bicego M. C. 2020. Organic contaminants and trace metals in the western South Atlantic upper continental margin: Anthropogenic influence on mud depocenters. *Marine Pollution Bulletin*. **154**:111087.
- Santos J. H. S., Catunda P. H. A., Dias L. J. B. S. 2019. Relatório técnico de Geologia, Geomorfologia e Hidrogeologia do Zoneamento Ecológico-Econômico do Estado do Maranhão (ZEE) - Etapa Bioma Amazônico. São Luís: Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos Cartográficos – IMESC. 142 p.
- Santos J. H. S., Tarouco J. E. F., Souza B. B. Q., Mochel F. R. 2004. Características geológicas e geomorfológicas da baía de São Marcos, Golfão Maranhense – MA. In: IV Simpósio Nacional de Geomorfologia. São Luís – MA. *Anais Eletrônicos*. v. 1, p.152-162.
- Santos M. E. C. M. & Carvalho M. S. S. 2009. *Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís*: reconstituição paleobiológica. Rio Janeiro: CPRM, 215 p.
- Santos T. T. L. 2019. *Distribuição e partição geoquímica de metais em sedimentos de estuários de macromaré, Maranhão, Brasil*. MS Dissertation. Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 115 p.
- Santos T. T. L., Marins R. V., Dias F. J.S. 2019. Carbon influence on metal distribution in sediment on Amazonian macrotidal estuaries northeastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*. **191**:552.
- Schropp S. J., Leewis F. G., Windom H. L., Ryan J. D., Calder F. D., Burney L. C. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*. **13**:227-235.
- Secretaria de Estado das Cidades do Maranhão - SECID. 2014. Plano diretor da bacia hidrográfica do Mearim: diagnóstico da bacia. Estado do Maranhão. v. I.
- Shriver D. F. & Atkins P. W. 2008. *Química Inorgânica*. 4. ed., São Paulo: Bookmam. 848 p.
- Silva G. S., Corrêa L. B., Marques A. L. B., Marques E. P., Nunes M. L. F., Sousa E. R.; Silva G. S. 2015. 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*. **7**(4):1130-1144.

Silva G. S., Nascimento A. S., Sousa E. R., Marques E. P., Marques A. L. B., Corrêa L. B., Silva G. S. 2014. Distribution and fractination of metals in mangrove sediment from Tibiri River Estuary on Maranhão Island. *Revista Virtual de Química*. **6**(2):323-336.

Silvério P. F. 2003. *Bases técnico – científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. Phd Theses. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 145 p.

Sinclair A.J. & Blackwell G.H. 2004. Applied Mineral Inventory Estimation. Cambridge University Press, 401 p.

Soares R. A. 2015. *Modelagem do transporte de ictioplâncton no Complexo Estuarino de São Marcos, Maranhão – Brasil*. MS Dissertation. Curso de Recursos Aquáticos em Pesca, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís. 59 p.

Sodré F. F., Lenzi E., Costa A C. S. 2001. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*. **24**:324-330.

Sörme L. & Lagerkvist R. 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the Total Environment*. **298**(1-3):131-145.

Souza M. J. B. 2009. *Avaliação de metais-traço no sedimento do Sistema estuarino dos rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (Aracruz – ES)*. MS Dissertation. Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 145 p.

Souza-Filho P. W. M. 2005. Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos. *Revista Brasileira de Geofísica*. **23**(4):427-435.

Sposito, G. 2008. The chemistry of soils. New york. Oxford. 330 p.

Sutherland R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream. Oahu. Hawaii. *Environmental Geology*. **39**:611 627

Tavakoly Sany S. B., Salleh A., Rezayi M., Saadati N., Narimany L., Tehrani G. M. 2013. Distribution and contamination of heavy metal in the coastal sediments of Port Klang, Selangor, Malaysia. *Water, Air & Soil Pollution*. Springer Netherlands, **224**:1-8.

Taylor S.R. & Mclennan S.H. 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. Oxford, Blackwell, 312p.

Trevisan C. L., Vicente M. C., Rocha B. C. S., Wasserman J. C. 2020. Development of a dredging sensitivity index, applied to an industrialized coastal environment in Brazil. *Science of the Total Environment*. **748**:141294.

Universidade Estadual do Maranhão. 2016. *Bacias hidrográficas e climatologia no Maranhão*. Maranhão, São Luís. 165 p. (Relatório Técnico).

Universidade Federal do Maranhão. 2009. *Estudo de impacto ambiental e relatório de impacto ambiental da Refinaria Premium I*. São Luís, UFMA. v. 2.

USGS. U.S. Environmental Protection Agency 2000. *Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines*. Chicago.

Vasconcelos K. S., Rosman P. A., Rosman P. C. C., Nzualo T. N. M., Andrade V. S. 2018. Baía de São Marcos – MA. *In: Projeto Baías do Brasil*. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ. (Relatório técnico). 63 p. Disponível em: http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_baia_saomarcos.html#7.1. Acesso em: 01 dez. 2021.

Wang H., Wang J., Liu R., Yu W., Shen Z. 2015. Spatial variation, environmental risk and biological hazard assessment of heavy metals in surface sediments of the Yangtze River estuary. *Marine Pollution Bulletin*. **93**:250-258.

Wentworth C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*. **30**(5):377-392.

Wildlife Conservation Society – WCS; Center for International Earth Science Information Network - CIESIN. 2005. *Last of the Wild Project, Version 2, 2005 (LWP-2)*: Global Human Footprint Dataset (Geographic). Palisades, NY: NASA Socioeconomic Data and Applications Center (SEDAC).

Williams N. & Block K. A. 2016. Spatial and vertical distribution of metals in sediment cores from Río Espíritu Santo estuary, Puerto Rico, United States. *HHS Public Access*. **8**(5):583-592.

Wood J. M. 1987. Biological process involved in the cycling of elements between soil or sediments and aqueous environment. *Hidrobiologia*. **149**:31-42.

World Health Organization - WHO. 1995. Lead: Environmental aspects. Environmental Health Criteria. Geneva. 165.

Zhang Y. X., Jaeglé L., Thompson L., Streets D. G. 2014. Six centuries of changing oceanic mercury. *Global Biogeochemical Cycles*. **28**(11):1251-1261

Zhang Y., Hou D., O'Connor D., Shen Z., Shi P., Sik Ok P., Tsang D. C. W., Wen Y., Luo M. 2019. Lead contamination in Chinese surface soils: Source identification, spatial-temporal distribution and associated health risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **49**(15):1386-1423.