

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Jéssica de Freitas Delgado

**Avaliação do impacto da atividade antropogênica na dinâmica dos metais
pesados na Baía de São Marcos - São Luís/MA**

Niterói, RJ
2019

Jéssica de Freitas Delgado

Avaliação do impacto da atividade antropogênica na dinâmica dos metais pesados na Baía de São Marcos - São Luís/MA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Biogeoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca

Niterói, RJ
2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D352a Delgado, Jéssica de Freitas
Avaliação do impacto da atividade antropogênica na
dinâmica dos metais pesados Baía de São Marcos - São
Luís/MA / Jéssica de Freitas Delgado ; Estefan Monteiro da
Fonseca, orientador. Niterói, 2019.
98 f.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2019.m.14521643710>

1. Contaminantes. 2. Água. 3. Sedimento. 4. São Luís (MA). 5. Produção intelectual. I. Fonseca, Estefan Monteiro da, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. III. Título.

CDD -

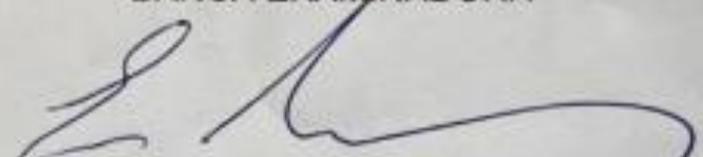
JÉSSICA DE FREITAS DELGADO

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA ATIVIDADE ANTROPOGÊNICA NA DINÂMICA DOS POLUENTES NA BAÍA DE SÃO MARCOS- SÃO LUÍS/MA

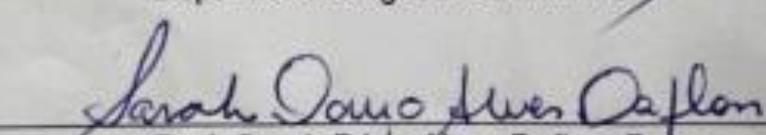
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e Terra, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
Área de Concentração: Geociências

Aprovada em : 22/03/2019

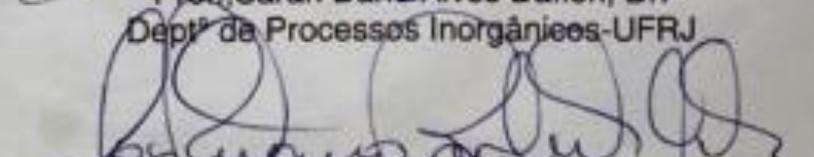
BANCA EXAMINADORA



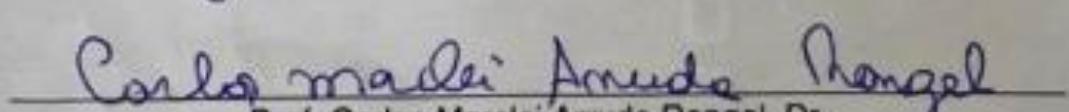
Prof. Estefan Monteiro da Fonseca, Dr (Orientador)
Deptº de Geologia/LAGEMAR-UFF



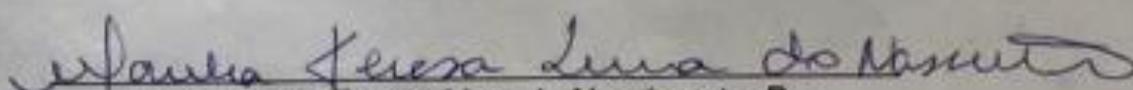
Prof. Sarah Dário Alves Daflon, Dr.
Deptº de Processos Inorgânicos-UFRJ



Prof. José Antônio Baptista Netto, Dr.
Deptº de Geologia/LAGEMAR-UFF



Prof., Carlos Marclei Arruda Rangel, Dr.
Deptº de Geografia e Políticas Públicas- IEAR-UFF



Prof. Marília Teresa Lima do Nascimento, Dr.
Deptº de Geologia/LAGEMAR-UFF

DEDICATÓRIA

“Aos meus pais, Francisco (in memorium) e Edna, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das realizações e da felicidade de seus filhos.

À minha irmã, Aline Delgado, por entender meus momentos de estresse ao longo dessa jornada.

À minha avó Adna Souza, pelo carinho, orações e por nunca duvidar que tudo daria certo no final.

Ao meu namorado, Bruno Faria, pelo apoio, zelo, paciência e incentivo para conclusão desta etapa na minha vida.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer, por Sua eterna compreensão e tolerância, por Seu infinito amor, pela Sua voz “invisível” que não me permitiu desistir. Ainda não descobri o que eu fiz para merecer tanto.

Ao Prof. Estefan Monteiro, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Por nunca desistir de mim, pelo incentivo, pelas trocas de informações, onde por muitas vezes ao nos reunirmos e chegasse desestimulada, bastavam alguns minutos de conversa e umas poucas palavras para que me ajudasse a acreditar em mim mesma. Obrigado portantos elogios e incentivos, que me fazia ter forças para continuar e concluir essa etapa tão importante. Tenho certeza que não chegaria neste ponto sem o seu apoio. Você é muito mais que um orientador de mestrado, é um amigo que pretendo levar pra onde for.

Aos membros da banca examinadora, Prof^o. Carlos Marclei Arruda Rangel que me acompanhou e apoiou de forma tão carinhosa, Prof^o. José Antônio Baptista Neto, Prof.^a Sarah Dario Alves Daflon e Prof.^a Marília Teresa Lima, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

Aos meus amigos, tenho certeza que posso chamá-los dessa forma, de trabalho, Alcinei Rodrigues, Adriana Azevedo, Paulo Teixeira e Patrícia Farias, onde por muitas vezes precisei me ausentar das obrigações e deixá-los para que pudesse me dedicar a minha tese.

A Edilene Betânia, por ter me chamado pra fazer parte dessa coleta no Maranhão, que me rendeu tantos dados incríveis a ponto de escrever essa dissertação.

Ao meu pai, deixo meu agradecimento especial, pois apesar de todo empenho e dedicação para que pudesse alcançar cada etapa da minha vida, não pôde estar presente em corpo para comemarmos essa vitória tão importante na minha vida, mas que certamente, esteve e sempre está presente em alma. A minha mãe pela paciência, força, carinho. Sou muito privilegiado por tê-los como meus pais. À minha irmã, que apesar todas as diferenças, sempre me viu como uma pessoa capaz de ir muito além. Aos meus amigos, Thúlio, Amanda Signo, Vânia Teixeira, Augusto Lovisi, que me ajudaram de forma distintas, sendo com apoio, compreensão, revisando, enfim, sou muito grata por ter essas pessoas há anos me acompanhando.

RESUMO

DELGADO, Jéssica de Freitas. *Avaliação do impacto da atividade antropogênica na dinâmica dos metais pesados Baía de São Marcos - São Luís/MA2019.116 f.* Dissertação (Mestrado em Biogeoquímica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ, 2019.

Para fornecer informações sobre concentrações de metais pesados em água e sedimentos, foram coletadas amostras em sete estações na área portuária da Baía de São Marcos localizada em São Luís- MA, de agosto de 2017 a dezembro de 2018. As amostras de água foram avaliadas quanto à temperatura, potencial redox, turbidez, salinidade, oxigênio, pH, fósforo e metais pesados. Em amostras de sedimentos, foram avaliadas as concentrações potencialmente biodisponíveis de metais pesados (Cr, Zn, Hg, Pb, Cd, Ni e Cu). Paralelamente, granulometria, matéria orgânica e potencial redox também foram analisados. Os valores médios dos parâmetros físico-químicos da água temperatura, potencial de redução, pH, oxigênio dissolvido, turbidez, salinidade variaram entre 28,93 e 27,69 ° C; + 217,60mV - (+) 198,76mV; 8,30 - 8,16; 7,82 - 7,24 mgL⁻¹; 122,41 - 73,38m e 30,42 - 26,59US respectivamente. As médias das concentrações médias de água dos metais pesados para Cu, Cr e Zn variaram entre 2,74 - 1,11 mgL⁻¹, 1,02 - 0,60 mgL⁻¹ e 2,96 - 0,81 mgL⁻¹, respectivamente. . A média de sedimentos das concentrações de metais pesados variou entre 1.633 - 0.570mgKg⁻¹ (Pb), 1.808 - 1.538mgKg⁻¹ (Cu), 3.375 - 1.952mgKg⁻¹ (Cr), 3.758 - 2.415mgKg⁻¹ (Zn) e 1,693 - 1,235mgKg⁻¹ (As). Os resultados da Igeo sugeriram uma relativa ausência de contaminação. O presente estudo sugeriu a alta hidrodinâmica como causa das boas condições ambientais relativas.

Palavras-chave: Contaminantes, Parâmetros físico-químicos, Baía, Água, Sedimentos.

ABSTRACT

To provide information on heavy metals concentrations in water and sediments, samples were collected in seven sampling stations in São Marco, São Luís-MA, Bay portuary area, from August 2017 to December 2018. Water samples were evaluated for temperature, turbidity, salinity, Eh, oxygen content, pH, phosphorus and heavy metals. In sediment samples, Heavy metals (Cr, Zn, Hg, Pb, Cd, Ni and Cu) potential bioavailable fraction were evaluated. In parallel grain size, organic matter and redox potential were also analyzed. The average values of water physicochemical parameters temperature, reduction potential, pH, dissolved oxygen, turbidity, salinity ranged between 28,93 and 27,69°C; +217,60mV - (+)198,76mV; 8,30 - 8,16; 7,82 - 7,24mgL⁻¹; 122,41 - 73,38m and 30,42 - 26,59US respectively. The average mean water concentrations of heavy metals for Cu, Cr and Zn ranged between 2,74 - 1,11 mgL⁻¹, 1,02 - 0,60 mgL⁻¹ and 2,96 - 0,81 mgL⁻¹, respectively. The average mean sediments concentrations of heavy metals ranged between 1,633 - 0,570mgKg⁻¹ (Pb), 1,808 - 1,538 mgKg⁻¹ (Cu), 3,375 - 1,952 mgKg⁻¹ (Cr), 3,758 - 2,415mgKg⁻¹ (Zn) and 1,693 - 1,235mgKg⁻¹ (As). Igeo results suggested a relative absence of contamination. The present study suggested the high hydrodynamic as the cause for the relative good environment conditions.

Keywords: Contaminants, physicochemical parameters, bay, water, sediments

Lista de Figuras

Figura 1: Detalhe das condições das águas encontradas na baía de São Marcos com a coloração turva devido as grandes elevações de maré que causam a turbulência dos sedimentos mantendo-os em suspensão. Fotos de autoria própria	5
Figura 2: Detalhe do complexo portuário na Baía de São Marcos. Foto de autoria própria	7
Figura 3:Atividade Portuária na Baía de São Marcos. Foto de autoria própria.....	7
Figura 4: Detalhe dos galpões de armazenamento de soja e outros grãos da Baía de São Marcos- Maio /2018. Fotos de autoria própria	7
Figura 5:Detalhe do trajeto feito pelos produtos, grãos e outros que chegam ao Porto do Itaqui- Setembro/2018. Foto de autoria própria	7
Figura 6: Detalhe do Porto do Itaqui- Baía de São Marcos- São Luís- Dezembro/2018. Foto de autoria própria.....	7
Figura 7: Detalhe da atividade de soja no Porto do Itaqui- Baía de São Marcos – Dezembro -2018. Foto de autoria própria.....	7
Figura 8:Ranking de movimentação de cargas dos Portos Organizados entre julho 2016-2017 fonte: http://webportos.labtrans.ufsc.br/Brasil/Movimentacao	8
Figura 9: Lançamento de efluentes no entorno do estuário- Avenida Litorânea. Foto de autoria própria	9
Figura 10: Acúmulo de lixo e lancamento de efluentes no entorno da Baía de São Marcos. Foto de autoria própria.....	9
Figura 11- Mapa batimétrico da Baía de São Marcos com detalhe das amplitudes de maré e profundidades. Fonte: IBGE. Disponível em: < https://www.mar.mil.br/dhn/dhn/index.html >.Acesso em: dez. 2010.....	11
Figura 12 Área de coleta referente ao ponto SM 07 Cujupe Foto de autoria própria	12
Figura 13: Mapa com a localização da Baía de São Marcos- São Luís/MA com a demarcação dos pontos estudados no presente estudo.....	23
Figura 14: Análise dos Parâmetros físico-químicos realizados através da sonda multiparâmetros.....	26
Figura 15:Anotação dos pontos, horas, condições do ambiente e parâmetros na cadeia de custódia ...	26
Figura 16:Detalhe da frascaria e conservação das amostras coletadas para posterior análise em laboratório	26
Figura 17:Detalhe das amostras condicionadas em gelo para conservação das propriedades até a análise em laboratório.....	26
Figura 18: Detalhe da garrafa Van Dorn utilizada para coleta de amostras d'água em diferentes profundidades. Foto de autoria própria.....	27
Figura 19: Detalhe do gelo em gel utilizado para conservação das amostras em campo. Foto de autoria própria.....	27
Figura 20:Detalhe da sonda multiparâmetros Horiba U51 para análise dos parâmetros físicos-químicos.....	28
Figura 21: Detalhe da draga do tipo Van Veen utilizada para coleta de sedimentos. Fonte própria.....	29
Figura 22: Detalhe da amostra coletada durante o presente estudo. Fonte própria.....	29
Figura 23: Amostra sendo retirada da bandeja para acondicionamento nas embalagens. Fonte própria	29
Figura 24: Amostras acondicionadas na caixa térmica, com gelo, até seu transporte ao laboratório. Fonte própria.	29
Figura 25: Amostras sendo liofilizadas através do aparelho Thermo Scientific.....	31
Figura 26: Amostra de sedimento (0,500g) sendo macerada com almofariz e pistilo após o processo de liofilização.	31
Figura 27: Detalhe do tubo digestor para abertura das amostras	31

Figura 28- Equipamento Espectrofotômetro de Absorção atômica- Perkin Elmer para análise dos metais nas amostras.....	31
Figura 29-índice de pluviosidade encontrada em - São Luís observa-se que os meses de fevereiro a maio apresentam os maiores níveis pluviométricos. Fonte: http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_iframe.php?codEst=A203&mesAno=2018	34
Figura 30- Gráficos com a variação da temperatura da água na superfície e fundo na Preamar ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/Ma	35
Figura 31: Gráficos com a variação da temperatura da água no fundo ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- Baixamar	36
Figura 32: Gráficos com a variação do Potencial Hidrogeniônico nas profundidades de superfície e fundo ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos -São Luís/MA.....	37
Figura 33: Gráficos variação do Potencial Hidrogeniônico ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- Baixamar	37
Figura 34: Gráfico com as variações de Turbidez em preamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA	38
Figura 35: Gráfico com as variações de Turbidez em baixamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA	39
Figura 36: Gráfico com as variações de Oxigênio Dissolvido em preamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA	39
Figura 37: Gráfico com as variações de Oxigênio Dissolvido em baixamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA	40
Figura 38: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico salinidade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em preamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA.	41
Figura 39: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico salinidade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA.	42
Figura 40: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico, condutividade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em preamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA	43
Figura 41: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico, condutividade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA	43
Figura 42 Gráficos com a concentrações de Potencial de oxirredução nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.....	44
Figura 43: Gráficos com a concentrações de Potencial de oxirredução nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.	44
Figura 44: Resultado das concentrações de fósforo (mg/L) em superfície e fundo ao longo das campanhas do presente estudo na Baía de São Marcos- São Luis- Ma.....	45
Figura 45: Resultado das concentrações de fósforo (mg/L) de baixamar em superfície e fundo ao longo das campanhas do presente estudo na Baía de São Marcos- São Luis- Ma.....	45
Figura 46: Gráficos com as concentrações de Cobre nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.....	47
Figura 47: Gráficos com a concentrações de Cobre nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.....	47
Figura 48: Gráficos com a concentrações de Cromo nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.....	48
Figura 49: Gráficos com a concentrações de Cromo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na	

superfície e no fundo.	48
Figura 50: Gráficos com a concentrações de Zinco nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.	49
Figura 51: Gráficos com a concentrações de Zinco nas 4 campanhas realizadas em Baixamar na superfície e no fundo.	50
Figura 52: Gráficos com a concentrações de Manganês nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.	51
Figura 53: Gráficos com a concentrações de Manganês nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.	51
Figura 54: Média e desvio Padrão de Silte nos pontos amostrais. Nota-se que o ponto SM 07, apresentou maior diferença significativa sobre todos os pontos com as maiores concentrações destes.	53
Figura 55: Média e desvio Padrão de Areia muito Fina, nota-se que os pontos SM 01,02 e 05 são estatisticamente diferentes dos pontos SM 06 e 07.	53
Figura 56: Escala de variação do potencial redox. Fonte: ARANA (2003).	56
Figura 57: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Potencial de Oxirredução nas campanhas realizadas.	57
Figura 58: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de COT(%) nas campanhas realizadas	58
Figura 59: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Fósforo (mg/kg) nas campanhas de sedimentos realizadas na Baía de São Marcos	58
Figura 60: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Nitrogênio Kjeldahl (mg/kg) nas campanhas realizadas	59
Figura 61: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Arsênio (mg/kg) nas campanhas realizadas.	60
Figura 62: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Cobre (mg/kg) nas campanhas realizadas	61
Figura 63: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Cromo(mg/kg) nas campanhas realizadas.	62
Figura 64: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Níquel(mg/kg) nas campanhas realizadas	63
Figura 65: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Zinco(mg/kg) nas campanhas realizadas	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 Detalhamento dos Pontos de Monitoramento da água e sedimento	24
Tabela 2:Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de agosto de 2017	25
Tabela 3: Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de fevereiro de 2018.....	25
Tabela 4:Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de maio de 2018	25
Tabela 5:Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de setembro de 2018.....	26
Tabela 6-Classificação granulométrica dos sedimentos	30
Tabela 7- Classificação dos Parâmetros do Igeo	32
Tabela 8: Média do Índice de Geoacumulação dos metais: Zn,Cu,Ni,Cr,Pb e As durante todas as campanhas.....	65
Tabela 9- Concentrações máximas, mínimas ou médias de elementos metálicos traços (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Cu,) e As (mg Kg-1) em sedimentos da Baía de São Marcos e outras baías costeiras.	74
Tabela 10- Parâmetros físico-químicos da água na Baía de São Marcos - Preamar e Baixamar	75
Tabela 11- Concentração do nutriente fósforo (mg/L) na Baía de São Marcos - Preamar e Baixamar	77
Tabela 12-Concentração dos metais e semimetal na Baía de São Marcos- Preamar e Baixamar.....	77
Tabela 13-Dados de nutrientes nos sedimentos ao longo de todo monitoramento	81
Tabela 14-Dados físico-químicos nos sedimentos ao longo de todo monitoramento nos sedimentos..	82
Tabela 15-Dados dos metais e semimetais ao longo de todo monitoramento nos sedimentos	82

Sumário

1. Introdução	1
2. Justificativa	3
3. Objetivos	3
3.1 Objetivo Geral.....	3
3.2 Objetivos Específicos.....	3
4. Revisão Bibliográfica.....	4
4.1 Área de Estudo.....	4
4.2 Clima.....	12
4.3 Manguezais	12
4.4 Estudos publicados.....	12
4.4.1 Parâmetros Físico-químicos.....	13
4.4.2 Nutrientes	17
4.4.3 Matéria Orgânica.....	17
4.4.4 Metais.....	17
5. Materiais e métodos	22
5.1 Malha amostral.....	22
5.2 Procedimentos de coleta.....	24
5.3 Coleta e análise de água.....	27
5.4 Tratamento das Amostras.....	30
5.5 Índice de Geoacumulação.....	31
5.6 Tratamento das amostras- Estatística.....	32
6. Resultados e Discussões.....	33
6.1 Dados Pluviométricos	33
6.2 Resultados- Água.....	34
6.3 Resultados- Sedimentos.....	52
6.4 Correlação de variáveis.....	64
6.5 Índice de Geoacumulação.....	65
7. Conclusão.....	65
8. Referências.....	67

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras são ambientes de grande importância para a humanidade e seu uso apresenta os mais diversos fins como: assentamentos urbanos, recreação, comércio, mineração, exploração de recursos naturais entre outras funções. (Millennium Ecosystem Assessment, 2005) Contudo, a ocupação humana desordenada e o uso insustentável de ecossistemas costeiros vêm sendo uma ameaça para esses ambientes (Ivar do Sul e Costa, 2013).

Os estuários são ambientes costeiros formados por corpos de águas costeiras semifechados, que apresentam livre conexão com o mar aberto, sendo áreas muito dinâmicas devido as constantes trocas entre as águas doces dos rios e as águas salinas do mar, que sofrem influência direta das correntes das marés atuando como um importante regulador físico (Pritchard 1967; Viswanathan e Chakrapan, 2010).

Os estuários estão entre os ecossistemas mais produtivos do planeta, mesmo quando comparados às florestas tropicais (Longhurst et al., 1995). Eles atuam também como grandes “berçários” naturais, tanto para espécies próprias desses ambientes como para aquelas que migram para as áreas costeiras pelo menos uma vez em seus ciclos de vida. São áreas de grande importância para os estágios larvais e juvenis dos organismos, já que promovem proteção contra predadores, além de uma rica fonte de alimentos, proporcionando uma baixa taxa de mortalidade e um crescimento rápido (Barletta-Bergan et al., 2002) que maximiza a probabilidade de sobrevivência (Lazzari, 2001).

Os estuários são sistemas hídricos que desde sempre favoreceram o desenvolvimento de aglomerados urbanos importantes devido ao fato de serem zonas abrigadas, propícias à localização de portos, atividade piscatória, de lazer e desportos náuticos, além de fornecer uma quantidade de água capaz de assegurar o abastecimento de atividades domésticas e industriais, onde devido a sua hidrodinâmica, favorece a diluição desses efluentes, assim como seu transporte até o mar (Duarte e Vieira, 1997).

O Município de São Luís, localizado no estado do Maranhão, região nordeste do Brasil, teve um crescimento territorial acelerado e desordenado a partir de década de 70 com a construção das pontes sobre o Rio Anil e da barragem do Bacanga, onde a cidade passa a ocupar os territórios ao norte, em direção às praias, e ao sul, com a implantação do Porto do Itaqui (Lopes, 2015).

A Baía de São Marcos é um estuário localizado no município de São Luís- MA, com aproximadamente 100 km de extensão, composta pelos rios Mearim, Pindaré e Grajaú. Possui um grande valor econômico por situar um dos maiores portos de exportação do mundo, quando nos referimos a ações de movimentação de cargas (Amaral, et al., 2010). Além disso, é ocupada em seu entorno por comunidades pesqueiras que utilizam a área como fonte de renda. A ocupação humana das margens de estuários e lagunas ocasiona o lançamento de águas residuais que causam problemas de degradação ambiental.

Com o crescimento populacional e a atividade portuária na Baía de São Marcos, são despejadas grandes quantidades de efluentes domésticos, industriais, portuários e navais, o que pode causar relativa deterioração da qualidade das águas e dos sedimentos do estuário (Baumgarten e Niencheski, 1998).

Assim, metais pesados passam a ser uma grande preocupação quanto à poluição dessas áreas naturais. Embora os metais sejam naturalmente onipresentes em ecossistemas aquáticos, suas concentrações podem ser elevadas através de atividades antropogênicas como: descargas de efluentes domésticos e industriais, queima de combustível fóssil, mineração, erosão do solo, escoamento superficial, dentre outros (Bai et al., 2015). Esses elementos quando inseridos em altas concentrações no ambiente tornam-se biodisponíveis e tóxicos para toda biota do ambiente. (Machado et al., 2014)

Nos ambientes aquáticos, metais potencialmente tóxicos podem ser encontrados de diversas formas, sendo estas: transportados em sua forma dissolvida ou particulada, retidos nos sedimentos ou em partículas suspensas que desempenham importantes papéis em sua adsorção, dissorção e dissolução, além dos processos de sedimentação. (Gonzalez et al., 2007) Esses processos sofrem influência das condições físicas, químicas e biológicas nos estuários, além dos processos de circulação de onda, granulometria, matéria orgânica, presença de organismos que determinam a mobilidade dos metais, dentre outros. Essas interações podem levar ao acúmulo de metais nos estuários

A intervenção humana é uma das grandes responsáveis por alterações significativas nos parâmetros físicos, químicos e biológicos, onde em áreas que ocorre crescimento desordenado, tende a sofrer esses efeitos. Segundo Brito (2009), o processo de ocupação da Ilha do Maranhão apresentou significativa relevância a partir da década de 60 do século XX apresentando características próprias quanto ao assentamento populacional da malha urbana, que ocasionou um crescimento que em diferentes ocasiões transcorrem aos parâmetros propostos pela legislação urbanística vigente. Segundo Souza e Feitosa (2011) a faixa litorânea da ilha do Maranhão vem sofrendo uma grande vulnerabilidade em sua

paisagem em virtude das altas taxas de crescimento populacional, da instalação de indústrias na área do Golfão Maranhense, além da intensidade e magnitude das atividades humanas.

Sendo assim, o seguinte trabalho busca avaliar os parâmetros físicos- químicos das águas e sedimentos além dos metais, matéria orgânica, e granulometria que são fundamentais para determinar a natureza e nível (grau) de impacto ambiental e biológico que provê uma indicação da ação das possíveis degradações que a área de estudo pode estar sofrendo. Esse monitoramento foi realizado através de coletas sazonais em sete pontos distintos, sendo seis destes próximos à área portuária e um ponto próximo à área de Igarapé. Durante o monitoramento da qualidade da água, todos os pontos foram analisados em duas profundidades, sendo superfície e fundo.

A escolha dos pontos foi realizada priorizando locais próximos as áreas de maiores influências das atividades portuárias, buscando verificar se estas atividades estão causando algum tipo de influência naquele ambiente.

2. JUSTIFICATIVA

Devido a sua localização e importância comercial estratégica, a Baía de São Marcos é uma área extremamente impactada, com grande aumento de construções em seu entorno, muitas delas sem a implantação de um esgotamento correto. No que diz respeito à questão portuária, houve um aumento significativo de sua capacidade de atividade ao longo dos anos. Visto essa situação, procurou-se, através de levantamentos sazonais, verificar se, principalmente nas áreas com maior influência de atividade antropogênica, pode estar ocorrendo algum tipo de alteração na qualidade da água e sedimentos daquela região.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo central da presente dissertação é avaliar as condições ambientais das águas e sedimentos da Baía de São Marcos.

3.2 Objetivos Específicos

- D) Analisar os parâmetros físico-químicos da água: pH, salinidade, temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução;

- II) Quantificar os metais-traços Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Al, Mn e Cr, o semi-metal As além da concentração do nutriente Fósforo em amostras de água e sedimentos;
- III) Realizar a análise granulométrica nas amostras de sedimento para auxiliar no entendimento da dinâmica e níveis dos metais;
- IV) Verificar a disponibilidade de Carbono Orgânico Total e nutrientes nos sedimentos buscando caracterizar as condições da matéria orgânica da área de estudo.
- V) Utilizar testes estatísticos como ANOVA, Shapiro- Wilk, Tukey e Pearson, para confirmar os resultados obtidos no presente estudo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente estudo foi realizado na Baía de São Marcos, localizada em São Luís no estado do Maranhão, onde foram realizadas coletas de água e sedimento durante os meses de setembro de 2017 a agosto de 2018, buscando desta forma, uma análise sazonal do comportamento físico-químico, da água, assim como a composição granulométrica, concentração de nutrientes, Arsênio e metais no sedimento das áreas coletadas.

A metodologia de campo utilizada, assim como de conservação, análises laboratoriais e testes aplicados, serão apresentados nos subtítulos abaixo.

4.1 Área de Estudo

A oceanografia maranhense se apresenta com águas costeiras, estuarinas e de interiores que constituem uma interface importante entre o oceano e o continente. No encontro das massas de água doce e salgada ocorrem os mais diversos e complexos processos químicos, principalmente quando se tem a presença de uma exuberante vegetação de manguezais. Cada sistema estuarino é único e caracteristicamente dependente, dentre outros fatores, das variáveis meteorológicas locais (vento, precipitação pluviométrica etc.), geomorfologia, descarga fluvial e amplitude de maré. (Labohidro, 2003). Os ecossistemas estuarinos são um exemplo típico de baixa diversidade e alta produtividade, devido às grandes variações dos parâmetros ambientais que ocorrem em curto espaço de tempo, sendo reconhecidos como áreas altamente férteis e criadouros naturais de espécies continentais e marinhas (Rojas, 1998).

A Ilha de São Luís está situada no litoral setentrional brasileiro a 2°32'LS e 44°43'W, com uma área de 1.410,015 km², sendo separada do continente pelo Estreito dos Mosquitos. Constituída por terras baixas, sua elevação chega a 32 m de altitude onde está

localizada a cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão. Limita-se, ao norte, com o Oceano Atlântico; a oeste, com a Baía de São Marcos que recebe as contribuições dos rios Mearim, Pindaré e Grajaú ; a leste, com as Baías de São José de Ribamar e do Arraial que recebe contribuições dos rios Itapecuru e Munim e, ao sul, com o Estreito dos Mosquitos. (Rebêlo, 2001).

Nesta região durante a maré de sizígia, da transição outono-inverno, pode-se atingir uma altura suficientemente grande para produzir o fenômeno da pororoca, como do Rio Mearim (Kjerfve e Ferreira, 1993). Na área da Baía de São Marcos, ocorre a maré semidurna (período de 12,4 horas), com intervalos de tempo entre a enchente e a vazante apresentando comportamento assimétrico. Possui uma variação do nível do mar com oscilação praticamente senoidal, para uma curva assimétrica e bastante atenuada, indicando desta forma um estuário hiposíncrono, com intervalos de enchente e de vazante iguais a 4,0 a 9,0 horas, respectivamente.

Uma grande curiosidade referente ao Maranhão é o fato de que possui a maior variação de maré do Brasil e a terceira maior do mundo, fenômeno esse explicado pelo formato do litoral, fases da lua, além de sua proximidade com a linha do Equador. Essas constantes variações de maré permitem que em menos de 6 horas ocorra uma diferença entre a preamar e baixamar de até 8m. As marés também são responsáveis pela determinação na coloração da água do mar, que no Maranhão tem um tom turvo, meio verde musgo. Nas marés de lua nova e cheia, as águas ficam ainda mais turvas (figura 01) por conta da força das correntes que arrastam sedimentos para o mar.



Figura 1: Detalhe das condições das águas encontradas na baía de São Marcos com a coloração turva devido as

grandes elevações de maré que causam a turbulência dos sedimentos mantendo-os em suspensão. Fotos de autoria própria

A Baía de São Marcos é um estuário ativo, com um canal central bem desenvolvido e dominado por correntes de vazante, onde se sucedem bancos arenosos, em série (MMA, 2006), com aproximadamente 100 quilômetros de extensão e aproximadamente 23.600 Km², é a maior baía estuarina da costa Nordeste do Brasil (Rios, 2011). Localizada na costa ocidental do Maranhão possui clima temperado com temperatura média de 26 °C. Apresenta em sua hidrodinâmica grandes variações de marés semi-diurnas, das quais as máximas podem atingir 7,2 metros em grandes sizígias (média 4,6m), porém em grande parte do seu tempo, sua amplitude máxima é mantida inferior a 5,5 metros. Relaciona-se de forma direta essa oscilação de maré à circulação das águas na Baía (Elronbrini et al., 2006).

Na Baía de São Marcos localiza-se a Área Portuária da Ilha de São Luís, representando hoje, segundo Amaral et al., 2010, um dos maiores complexos portuários em relação movimentação de cargas do mundo. Contempla o Terminal Portuário de Ponta da Madeira (TPPM), da Vale SA, o Porto do Itaqui, da EMAP – Empresa Maranhense de Administração Portuária, o Porto da ALUMAR – Consórcio de Alumínio do Maranhão e o Porto de Ponta da Espera. Nesta área vem ocorrendo constantes movimentações e modificações por parte da ocupação humana, buscando o melhoramento da zonaportuária. Desta forma se faz necessária a realização de estudos ambientais constantes no local que, caracterizem a qualidade dos mais diversos compartimentos da Baía de São Marcos para a preservação ambiental da área, considerando que se trata de um local de importância não apenas econômica, mas principalmente ambiental. Estes monitoramentos devem ocorrer de forma periódica visando à verificação de possíveis mudanças ambientais decorrentes das atividades portuárias, assim como decorrentes das populações que vivem no entorno da Baía.

Os portos localizados na Baía de estudo (figuras 02 a 07) movimentam as mais diversas cargas, onde entre os principais produtos estão: Soja, milho, fertilizantes, cobre, carvão, ferro-gusa, clínquer/escória, manganês, arroz, granéis líquidos importados, soda cáustica, etanol e GLP, totalizando só no ano de 2017, segundo a EMAP-Empresa Maranhense de Administração Portuária, uma movimentação de 19.113.977 toneladas (figura 09) de cargas transportadas. Esta Baía é considerada uma das mais importantes do litoral brasileiro, onde atuam cerca de 30 empresas, como a Companhia Vale do Rio Doce (VALE), Alumar e Petrobrás (Alcântara, 2005).



Figura 2: Detalhe do complexo portuário na Baía de São Marcos. Foto de autoria própria



Figura 3: Atividade Portuária na Baía de São Marcos. Foto de autoria própria



Figura 4: Detalhe dos galpões de armazenamento de soja e outros grãos da Baía de São Marcos- Maio /2018. Fotos de autoria própria



Figura 5: Detalhe do trajeto feito pelos produtos, grãos e outros que chegam ao Porto do Itaqui- Setembro/2018. Foto de autoria própria



Figura 6: Detalhe do Porto do Itaqui- Baía de São Marcos- São Luís- Dezembro/2018. Foto de autoria própria



Figura 7: Detalhe da atividade de soja no Porto do Itaqui- Baía de São Marcos – Dezembro -2018. Foto de autoria própria

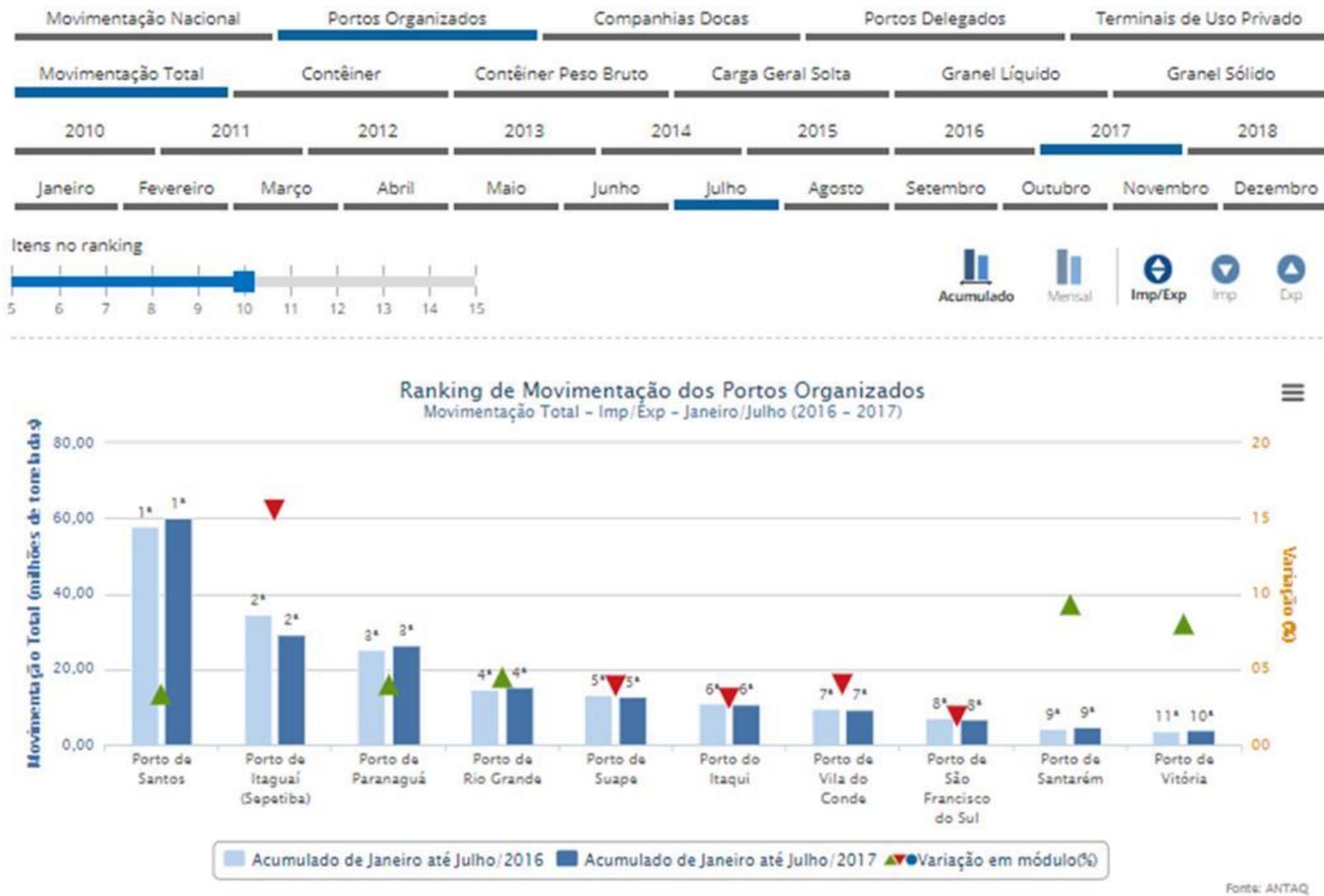


Figura 8: Ranking de movimentação de cargas dos Portos Organizados entre julho 2016-2017 fonte: <http://webportos.labtrans.ufsc.br/Brasil/Movimentacao>

Além da questão portuária, que pode trazer alterações significativas para o ambiente do presente estudo, a ocupação da zona costeira também trazem consequências graves para a Baía de São Marcos. O município de São Luís teve um crescimento territorial acelerado e desordenado a partir de década de 70 com a construção das pontes sobre o Rio Anil e da barragem do Bacanga, onde a cidade passa a ocupar os territórios ao norte, em direção às praias, e ao sul, com a implantação do Porto do Itaqui (Lopes, 2015). A ocupação humana das margens de estuários e lagunas ocasiona, ao lançamento de águas residuais (figuras 9 e 10) que causam problemas de degradação ambiental.

Através do lançamento de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento, ocorre o aumento de nutrientes e metais- traços em água naturais, a níveis tóxicos não somente para os animais e vegetais que vivem nessas áreas, mas como para a própria população que se alimenta de peixes e outros seres marinhos da região. Causando também a contaminação das águas, levando a eutrofização dos rios, que resulta na mortandade das espécies que ali vivem.



Figura 9: Lançamento de efluentes no entorno do estuário- Avenida Litorânea. Foto de autoria própria



Figura 10: Acúmulo de lixo e lançamento de efluentes no entorno da Baía de São Marcos. Foto de autoria própria

A Baía de São Marcos apresenta em sua configuração sedimentos compostos por areia fina e areia muito fina, fato esse verificado nas coletas realizadas durante o presente estudo e corroborado através de um banco de dados presentes na FCTH, 2013 (Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica), realizou um levantamento com 54 amostras que também apresentou predominância dessa granulometria.

A avaliação da qualidade da água da bacia de São Marcos enquadra-se nos preconizados pela CONAMA 357/05. Onde os corpos d'água são classificados de acordo com o grau de salinidade (Água doce, salobra ou salina) além da destinação do seu uso. De

acordo com essas classes, se faz possível avaliar o enquadramento da relação de parâmetros físico químicos, químicos e biológicos cujos seus limites devem ser respeitados. As águas do Estado do Maranhão, em função do seu nível de salinidade (superior ou igual a 3,0%), foram classificadas como salinas.

Em um estudo de batimetria do IBGE (figura 11) verificou-se a profundidade, que conforme imagem abaixo em virtude da variação de maré e por ser uma área composta de areia fina, apresenta-se de forma bem diversificada em áreas próximas.

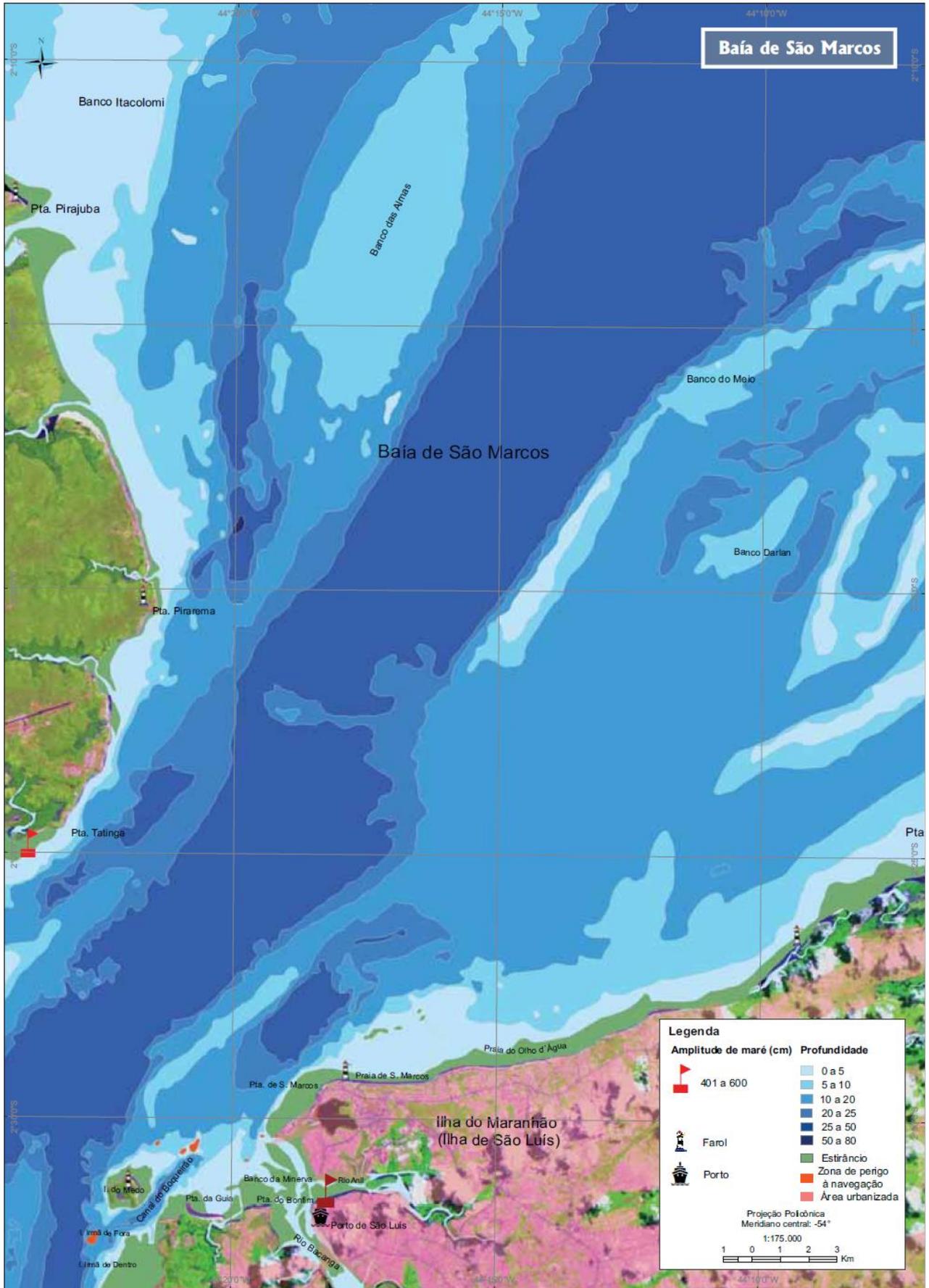


Figura 11- Mapa batimétrico da Baía de São Marcos com detalhe das amplitudes de maré e profundidades. Fonte: IBGE. Disponível em: <<https://www.mar.mil.br/dhn/dhn/index.html>>. Acesso em: dez. 2010

4.2 Clima

O clima caracteriza-se por dois períodos bem definidos, sendo: o período chuvoso, que ocorre normalmente entre os meses de janeiro a junho, apresentando cerca de 94% do total anual de chuvas do ano, onde nos meses de março e abril possui elevado excedente hídrico e o período seco, entre os meses de julho a dezembro, apresentando apenas cerca de 6 % do total de chuvas de anual, que ocorrem principalmente nos meses de setembro a novembro. (RIBEIRO R., 2005).

4.3 Manguezais

Os manguezais encontrados no Maranhão abrangem desde o município de Carutapera, localizado na costa ocidental do estado, estendendo-se pela costa oriental até Tutóia. Preenchem toda faixa de terras que são compostas pela foz e as margens de rios, até o limite interno da influência de maré, nas reentrâncias maranhenses. De acordo com IBAMA/SEMATUR(1991), a área de manguezais no Maranhão (figura 12) foi a princípio considerada em 602.300 ha, incluindo-se os 226.600 ha de mangues ocorrentes no Golfão maranhense.



Figura 12 Área de coleta referente ao ponto SM 07 Cajupe Foto de autoria própria

4.4 Estudos publicados

Embora seja um local que apresente interesse nacional, em função de possuir características naturais ímpares, que está passando por constantes modificações tanto na

questão de aumento populacional, quanto de extensão da área portuária, que podem ocasionar diversos impactos, ainda é uma área de poucos estudos publicados,

Sendo assim, abaixo serão listados alguns dos estudos encontrados sobre a Baía de São Marcos.

FCTH (1995) apresentou uma análise da implantação e manutenção do Canal de Acesso, descrevendo a evolução das isóbatas nas respectivas regiões de interesse, mapeando as cristas e cavados, além de um modelo de circulação com maior resolução, tendo a batimetria discretizada em elementos de 2800 metros. Esse modelo obteve em comparação a maré observada em Itaquí, um erro médio de 21 cm na amplitude.

FCTH (2005) acompanhou a dragagem de março de 2005 do Canal de Acesso e analisou alternativas de linhas de atuação quanto às operações de dragagem a partir do conhecimento adquirido. Estas informações subsidiaram tecnicamente a CVRD na tomada de decisão sobre o comportamento morfológico esperado dos fundos.

Rodrigues et al., 2016, realizou um estudo onde verificou a variação da distribuição de moluscos em manguezais da Baía de São Marcos. Neste trabalho foram analisadas as respostas destes animais a variação espacial e temporal do ambiente.

Cavalcante et al., 2000, trabalhou com análise dos níveis de metais pesados de Cu, Zn, Pb, e Cd em moluscos bivalves da espécie *Mytella falcata* no estuário do Rio Bacanga, São Luís, Maranhão, buscando verificar uma possível influência do lançamento de esgotos domésticos “in natura” na qualidade do ambiente.

4.4.1 Parâmetros Físico-químicos

- **Temperatura**

Diversos processos que ocorrem nos ambientes naturais dependem da temperatura, sendo um parâmetro que possui elevada importância ecológica, pois apresenta interações com a vida aquática, refletindo um fator que depende fundamentalmente do regime de energia radiante disponível e do aumento de calor na água, onde o transporte de massa do próprio líquido é a forma mais eficiente para o aumento calorífico.

A coluna de água pode ficar estratificada termicamente através de diversificados meios, com padrões variáveis mesmo dentro de uma região, em virtude de elementos climáticos, como radiação solar, ventos, e de fatores específicos do ecossistema, como sua morfometria (ESTEVES, 1998).

A temperatura afeta a solubilidade dos gases na água, isso se dá porque águas frias contêm mais oxigênio dissolvido do que as águas quentes, o que influencia diretamente na

decomposição de matéria orgânica, gerando um efeito sobre a qualidade do líquido e sobre a vida de organismos aeróbios aquáticos (BRANCO,1986). A temperatura pode influenciar também, no crescimento e o desenvolvimento dos seres vivos.

- **Turbidez**

Turbidez é definida como o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma amostra de água (a redução se dá por absorção e espalhamento, pois as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), em virtude dos sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, algas e bactérias além de plâncton em geral. (CETESB,2005)

Muitos fatores são responsáveis pelo aumento da turbidez, sendo eles de ocorrência natural ou antrópica, onde podemos citar a erosão das margens dos rios em estações de chuvas, despejo de esgotos sanitários domésticos ou industriais e atividades de mineração.

O aumento da turbidez gera como consequência a reduz da fotossíntese, o que diminui o desenvolvimento de vegetação, podendo levar a mortandade dos peixes que se alimentam dessas espécies de plantas. (CETESB,2005),

- **Salinidade**

A salinidade expressa à quantidade de sais existentes em águas naturais, onde sua forma mais simples de ser descrita é como a razão entre a quantidade total de sólidos (em massa) dissolvidos e a massa de água que é capaz de lhe resolver. Possui grande importância na caracterização das massas águas, visto que determina diversas propriedades físico-químicas, entre elas, a densidade, o tipo de fauna, flora, além das formas de uso para a população. (MACEDO, 2007)

A salinidade desempenha um papel crucial e define a dinâmica estrutural e funcional da biota aquática no ambiente. Como resultado da mistura de águas oceânicas e continentais, os estuários tendem a ter grandes variações de salinidade, tanto verticais quanto espaciais (TELESH et al., 2010). Funciona também como uma barreira ecológica para espécies esteneoalinas e delimita o início e o término de um estuário. (AZEVEDO et al., 2008)

- **Condutividade**

A condutividade apresenta-se como uma expressão da capacidade de uma água em conduzir corrente elétrica devido aos cátions (cargas positivas) e aos ânions (cargas

negativas) presentes nela, a partir da dissociação de outras substâncias. Diferentes íons e alterações de temperatura variam nessa habilidade, mas, em geral, a maior concentração de íons na água natural, corresponde à maior condutividade. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água. Pode-se utilizar o parâmetro da condutividade elétrica para obter uma noção da quantidade de sais na água, uma vez que está diretamente ligada à quantidade de sólidos dissolvidos totais (MACHADO, 2006).

A Resolução Conama nº 357/2005 não apresenta especificações para este parâmetro. Contudo deve-se notar que oscilações na condutividade da água, ainda que não causem dano imediato ao ser humano, podem indicar contaminação do meio aquático por efluentes industriais. Níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados.

- **Potencial Hidrogeniônico**

O pH é a medida do balanço ácido de uma solução, definida como o logaritmo negativo da concentração de íons de hidrogênio. O valor do pH influencia na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, podendo contribuir para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias além de se responsável por estabelecer o potencial de toxicidade de vários elementos.(ESTEVES,1998)

A escala de pH varia de 0 a 14, onde ao apresentar valores abaixo de 7 e próximos de zero significam aumento de acidez, enquanto os valores de 7 a 14 referem-se a aumento da alcalinidade (Chapman e Kimstach, 1996).Os valores de pH podem sofrer influência de diversas fontes naturais, como dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese, ou através de fontes antropogênicas, através do despejo de esgotos domésticos e industriais, e à lavagem ácida de tanques (VON SPERLING, 2005).

Silva (2004) reforça a importância das medições de pH em estudos ambientais envolvendo águas naturais, por ser fundamental no equilíbrio ácido-base e nas taxas das reações químicas, além de ser uma variável imprescindível para descrição da especiação dos metais em sistemas aquáticos marinhos.

- **Potencial de Oxirredução**

O Potencial Redox possibilita avaliar a disponibilidade de elétrons para as reações de oxirredução, estabelecendo assim, espécies quimicamente predominantes. Este parâmetro é

de grande importância na natureza, pois assim como o pH, muitas das reações que ocorrem na natureza envolvem tanto os elétrons, como os prótons, ou seja, são governadas pelas concentrações tanto de EH, quanto do pH. Algumas variáveis como: ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre, dentre outros elementos, podem alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade num dado compartimento ambiental. (Jardim, 2014)

Quando o potencial redox apresenta valores positivos indicam um ambiente com condições oxidantes, enquanto valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou seja, condições redutoras. Na legislação vigente não existe limites estabelecidos para este parâmetro, porém geralmente quando em ambientes muito impactos este se encontra com valores negativos.

No geral, águas muito oxidadas, com concentrações de oxigênio acima de 1 mg O₂ L⁻¹, o potencial redox é altamente positivo (acima de 300-500 mV). Em ambientes reduzidos, como nas águas profundas dos lagos estratificado ou sedimentos de lagos eutróficos, o potencial redox é baixo (abaixo de 100 mV, ou mesmo negativo).

- **Oxigênio Dissolvido**

O Oxigênio dissolvido é a concentração de O₂ presente na água, sendo de grande importância, pois através desse parâmetro é possível identificar se o ambiente está impactado quando, em baixas concentrações de OD sugere uma alta atividade microbiológica, ou seja, as bactérias através da degradação de matéria orgânica estão consumindo esse OD, o que conseqüentemente causa a morte dos organismos que dependem do oxigênio para respiração ou outras atividades metabólicas.

Os estuários tendem a exibir variações espaciais e temporais significativas nos níveis de oxigênio dissolvido em todo o ecossistema (PAERL et al., 1998; BORSUK et al., 2001; BUZZELLI et al., 2002; VERITY et al., 2006). Ocupações e atividades irregulares humanas foram identificadas como uma das principais causas para as condições de baixo teor de oxigênio nas áreas estuarinas de todo o mundo (DIAZ, 2001). As altas taxas de consumo de oxigênio podem ser devidas às descargas orgânicas diretas da bacia ou podem ser causadas pela proliferação de fitoplâncton (produção de matéria orgânica autóctone), alimentada por cargas de nutrientes inorgânicos (PAERL et al., 1998). Além disso, agora é discutido que o aquecimento global também pode resultar em mudanças no conteúdo de OD das águas costeiras e estuarinas (KEMP et al., 2009).

4.4.2 Nutrientes

- **Fósforo**

O fósforo é um nutriente essencial para muitos organismos e plantas, em meio natural sua concentração pode apresentar níveis elevados através do despejo de efluentes domésticos, agrícolas, dentre outros. Provocam o enriquecimento do meio tornando-o mais fértil e possibilita o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas, o que é chamado de eutrofização (CETESB/SP, 2008), em decorrência da eutrofização do corpo hídrico, levando ao crescimento de algas e de cianobactérias resultando então na diminuição do oxigênio para peixes levando-os a morte.

4.4.3 Matéria Orgânica

As concentrações de matéria orgânica são relevantes ao estudo de metais pesados, pois segundo Wasserman e Wasserman (2008) é um importante carreador geoquímico, com tendência a imobilizar os metais pesados. Estes autores (op. cit.) atribuem à quantidade de matéria orgânica nos ambientes a dois fatores: a existência de fontes; e a dinâmica do ambiente favorável ou não a deposição de partículas finas, que uma vez depositadas tenderá a se preservar e acumular, tornando o ambiente redutor.

A distribuição da matéria orgânica está relacionada com o padrão de circulação da área, topografia do fundo, composição granulométrica dos sedimentos e com a taxa de produtividade orgânica (TUCKER, 1991 e FULFARO e PONÇANO, 1976).

4.4.4 Metais

Metais pesados são aqueles que possuem peso atômico maior que 6g/cm³ sendo poluentes muitos persistentes em águas naturais. (SALEM et al., 2000). Esses elementos podem ocorrer de forma natural em corpos d'água em pequenas quantidades através da lixiviação de rochas, poeira transportada pelo ar, incêndios florestais e vegetação. (FERNANDEZ e Olalla, 2000; OGOYI et al., 2011). Sua ocorrência em altas concentrações resulta-se de atividades humanas diretas ou indiretas, como industrialização, urbanização, dentre outras fontes antropogênicas. Esses metais tendem a se acumular em virtude de sua natureza não biodegradável e toxicidade. (JERN, 2006). Algumas das características que os classificam como os principais contaminantes são: alta toxicidade mesmo a baixas concentrações, capacidade de acumulação e retenção no corpo humano, por não serem degradáveis a compostos menos tóxicos e a permanência por longos períodos nomeio ambiente, principalmente nos sedimentos. (ESTEVES, 1998)

A biodisponibilidade, o acúmulo, assim como seu nível de toxicidade em ambientes naturais desses metais, é amplamente influenciado pelas condições físico-químicas das águas, assim como pelas propriedades geoquímicas dos sedimentos. (CHIAPPETTA et al., 2016)

Os sedimentos é um importante compartimento do meio, visto que neste ocorrem as interações entre todos os processos que ocorrem em um ambiente marinho, além de possuir (dependendo de sua composição das condições do meio) capacidade de acumular compostos. Sua capacidade de acumulação se dá pelo fato de possuir maior concentração de nutrientes. Os metais acumulados e depositados no fundo dos ambientes marinhos podem voltar para a fase líquida por meio de processos químicos e bioquímicos. Em consequência, a contaminação de sedimentos é um importante problema ambiental em todo mundo (SILVA, 2009).

Segundo Stumm e Morgan (1981), o sedimento não é simplesmente um depósito de material removido de oceanos e de águas doces; o fluxo de constituintes dos sedimentos para a água, e vice-versa, é importante no controle da composição dos sistemas. Nesse compartimento ocorrem reações bióticas e abióticas que fazem com que ele tenha grande significância nas águas, podendo alterar a qualidade da mesma. Os estudos referentes à análise do sedimento possibilitam compreender uma série de fatores presentes no ecossistema como: controle de fontes de poluição, determinação da qualidade da água, além de auxiliar na compreensão dos tipos de atividades antrópicas que ocorrem e ocorreram na bacia hidrográfica (Furlan, 2008). Por atuarem no transporte e acumulação de metais, são utilizados na determinação das suas fontes e formas de dispersão em sistemas aquáticos (HORTELLANI et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2011).

Os metais associados aos sedimentos podem ser liberados na coluna d'água e/ou acumular em plantas e animais, entrando no ciclo da teia alimentar (DAVUTLUOGLU et al., 2011). Entretanto, fatores ambientais como variações de pH, potencial redox, presença de matéria orgânica podem influenciar na capacidade de estocagem dos sedimentos ou na disponibilidade dos elementos estocados, mobilizando-os no ambiente, principalmente durante os períodos de inundação (LOUREIRO et al., 2012).

Devido à capacidade acumulativa dos metais, estes se tornam de difícil remoção dos ambientes naturais. Em um estudo de Akpor et al., 2014, foram apresentados meios de mitigação dos impactos ambientais e saúde que podem causar, através dos processos de remediação que são tratamentos biológicos, sendo os mais comuns a remoção microbiana, onde a restauração do meio ambiente e sua qualidade é realizada com o uso de

microrganismos, como bactérias, fungos, protozoários e algas, podendo ocorrer de forma in situ ou off situ e fitorremediação que ocorre com o uso de plantas que acumulam ou degradam metais tóxicos.

- **Chumbo Total**

O chumbo é um metal branco azulado que apresenta ocorrência natural, é possível encontrá-lo em pequenas quantidades na crosta terrestre. Sendo muito utilizado na área industrial, é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, sua ocorrência nas águas acontece através das descargas de efluentes industriais, como indústrias de acumuladores (baterias), eletrodeposição e metalurgia, além dessas existe o uso indevido desse metal na fabricação de tintas, tubulações e outros acessórios.

É uma substância tóxica cumulativa, capaz de causar envenenamento crônico, conhecido como saturnismo, apresentando efeito no sistema nervoso central.

- **Cobre**

Os sais de cobre ocorrem em águas superficiais naturais apenas em quantidades traços, aproximadamente 0,05mg.L⁻¹.

A toxicidade é afetada por condições ambientais, tais como temperatura, pH, turbidez e presença de CO₂. Elevadas concentrações de cobre podem produzir vômitos, perturbações no fígado, sabor desagradável na água e efeitos tóxicos para uma extensa variedade de formas aquáticas.

Concentrações de 0,015 a 3,0mg.L⁻¹ tem sido indicadas como tóxicas, em água doce, para muitas espécies de peixes, crustáceos, moluscos e plânctons em geral (EPA, 1972).

- **Cromo**

O cromo é um elemento que pode estar presente na água em diferentes estados de oxidação, sendo eles os mais comuns, no estado tri e hexavalente. Quando em sua forma trivalente, o cromo é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. Já em sua forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno. Os organismos aquáticos inferiores podem ser prejudicados por concentrações de cromo acima de 0,1mg/L, enquanto o crescimento de algas já está sendo inibido no âmbito de concentrações de cromo entre 0,03 e 0,032mg/L.

O cromo, assim como outros metais, possui tendência de ser acumular nos sedimentos. Seu uso geralmente é realizado em aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografia.

- **Zinco**

O zinco é um elemento comum em águas naturais, onde um estudo realizado nos Estados Unidos verificou que de 135 mananciais analisados, 95 deles apresentavam concentrações superiores a 20mg/L (BOYD, 1998),

Este elemento vem sendo muito utilizado em galvanoplastias em sua forma metálica e em sais como cloreto, sulfato, cianeto, dentre outros, podendo ser inserido em meios naturais através da sua intensa utilização na indústria.

O zinco tem grande importância na vida da biota aquática, sendo um elemento essencial para o crescimento dos seres, quando em valores de até 5,0mg/L. Devido ao fato de possuir caráter não-acumulativo, este elemento é considerado de baixa toxicidade para peixes e mamíferos, além de ser um nutriente essencial ao metabolismo celular destes (PEREIRA, 2004).

- **Manganês**

O manganês é um metal de grande abundância na natureza, sendo o terceiro mais encontrado seguindo o alumínio e o ferro. Sua presença em águas naturais ocorre, normalmente, em pequenas concentrações em águas superficiais e em maior quantidade em ambientes com baixo teor de oxigênio, sendo neste caso, águas subterrâneas.

Assim como outros elementos-traços, o manganês quando em pequenas concentrações, apresenta importante papel para os seres aquáticos, participando de grande número de processos fisiológicos (ESTEVES, 2011). Nos seres humanos, também se apresenta como um elemento essencial, onde deve ser ingerido em média cerca de 3,5 a 7,0 mg/dia.

Suas principais formas de uso são na produção de aço e de aço inoxidável, são utilizados também na fabricação de baterias, vidros e pirotecnia.

- **Mercúrio**

O Mercúrio está presente de forma natural no meio ambiente, associado a outros elementos, já com relação ao aporte antropogênico, este pode ocorrer através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros. (Salomons et al., 1984)

- **Cádmio**

O Cádmio em ambientes naturais é liberado através de efluentes industriais, sendo estes principalmente de galvanoplastias, produtos de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, assim como através de poluição difusa causada por fertilizantes e poluição do ar local. Quando em águas não poluídas a concentração de cádmio é de 1µg/L. (CETESB, 2016)

O contato para a população que não possui uma exposição ocupacional ao Cádmio e não é fumante ocorre por via oral, com a ingestão de água e alimentos contaminados. O Cádmio em altas concentrações pode causar irritação no estômago que por consequência pode levar ao vômito, diarreia e em alguns casos, á óbito. Além disso, o cádmio pode causar efeitos crônicos graves, principalmente nos pulmões e nos rins. Efeitos renais crônicas também foram observados entre a população em geral. Após alta exposição ocupacional, alterações pulmonares são caracterizadas principalmente por doença pulmonar obstrutiva crônica. (IPCS, 1992)

- **Chumbo**

O chumbo é um metal branco azulado que apresenta ocorrência natural, é possível encontrá-lo em pequenas quantidades na crosta terrestre. Sendo muito utilizado na área industrial, é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, sua ocorrência nas águas acontece através das descargas de efluentes industriais, como indústrias de acumuladores (baterias), eletrodeposição e metalurgia, além dessas existe o uso indevido desse metal na fabricação de tintas, tubulações e outros acessórios.

É uma substância tóxica cumulativa, capaz de causar envenenamento crônico, conhecido como saturnismo, apresentando efeito no sistema nervoso central.

Arsênio

O arsênio quando encontrado em águas naturais está relacionado com os respectivos processos de libertação de rochas e sedimentos. Quando em águas naturais, a presença de arsênio é associada ao ambiente geoquímico, como: depósitos vulcânicos, fontes geotermiais, resíduos de minas e aterros sanitários (JAIN et al., 2000). Suas principais fontes de uso são: inseticidas, rodenticidas, dissecentes de plantas, detergentes e na indústria farmacêutica e têxtil.

Em ambientes naturais o arsênio é predominante nos sedimentos, onde sua desorção é controlada pelos níveis de pH, ferro total e carbonato de cálcio. Quando em ambientes

reduzidos e com a presença de oxihidróxidos de ferro e manganês dissolvidos ocorre sua liberação para a água subterrânea (HOSSAIN, 2006).

O arsênio inorgânico pode apresentar diversos efeitos quanto à saúde dos seres humanos quando em níveis elevado. Diversos casos já foram relatados ao longo do Brasil e do mundo por intoxicação/contaminação por arsênio. A ingestão de águas contaminada por arsênio com concentrações de até 2 mg/L tem causado efeitos tóxicos crônicos em mais de 30 milhões de pessoas residentes na Índia, Taiwan, Bangladesh, México, Argentina (DIAZ-BARRIGA et al., 1993; CHATTERJEE et al.,1995; CONCHA et al.,1998; MANDAL et al., 1998;).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Malha amostral

As coletas de monitoramento ambiental da Baía de São Marcos ocorreram em 7 (sete) estações amostrais em duas profundidades (superfície e fundo) previamente determinadas e distribuídas ao longo de toda baía.

As coordenadas geográficas, a profundidade (obtida através das cartas náuticas da Marinha do Brasil) e as condições de marés nos pontos de monitoramento (SM) estão identificadas na Figura 13 e Tabela 1. As estações foram caracterizadas mediante registro fotográfico e sua confirmação foi realizada com o auxílio do GPS Garmin Etrex 30.

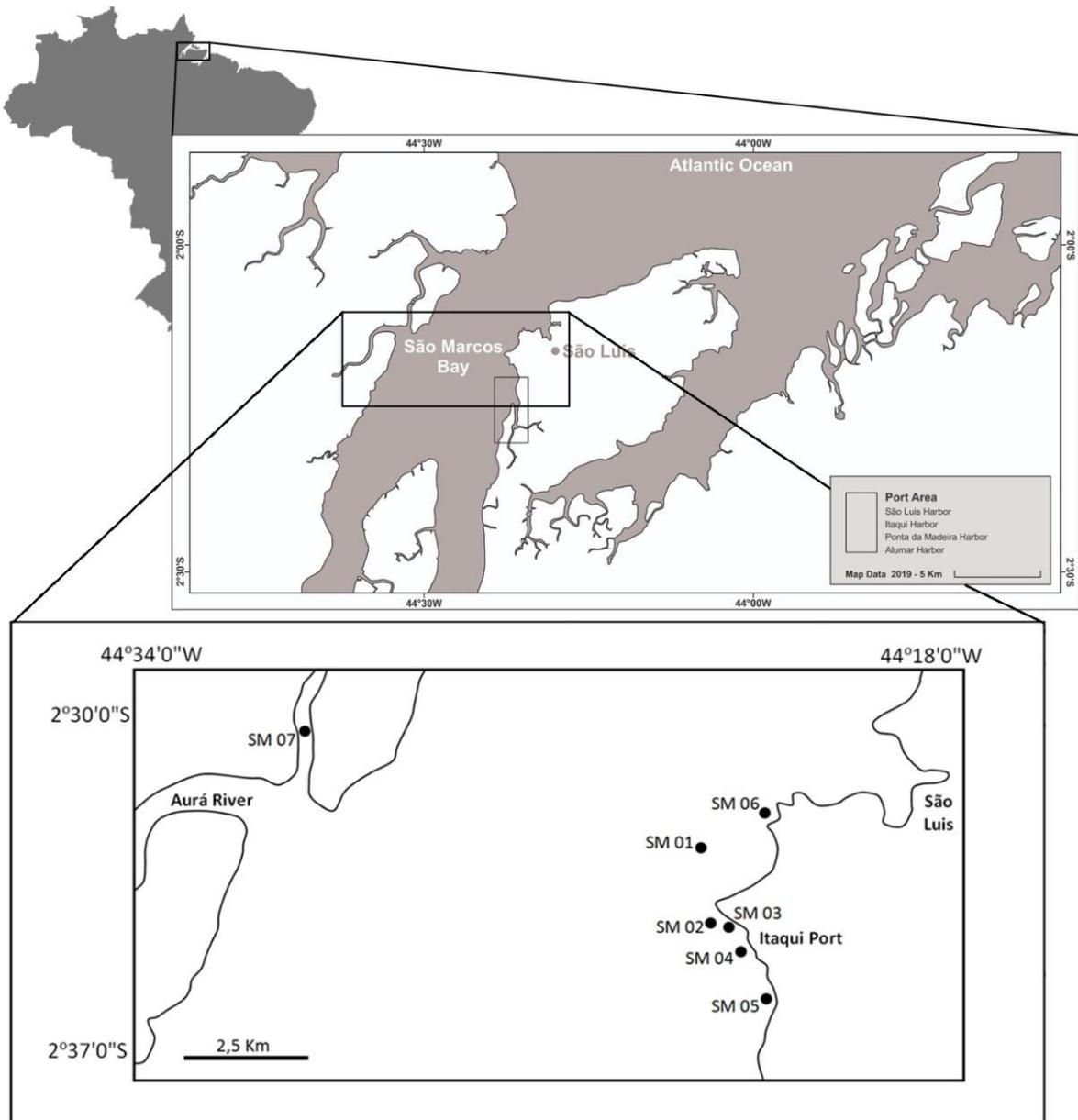


Figura 13: Mapa com a localização da Baía de São Marcos- São Luís/MA com a demarcação dos pontos estudados no presente estudo.

Tabela 1 Detalhamento dos Pontos de Monitoramento da água e sedimento

Pontos	Coordenadas	Varição de maré	Profundidade (M)
SM 01	$2^{\circ}32'49.85''\text{S}$ $44^{\circ}22'51.78''\text{O}$	Preamar	23
SM 02	$2^{\circ}34'21.20''\text{S}$ $44^{\circ}22'.38''\text{O}$	Preamar Baixamar	26
SM 03	$2^{\circ}34'33.20''\text{S}$ $44^{\circ}22'19.77''\text{O}$	Preamar Baixamar	19
SM 04	$2^{\circ}34'58.80''\text{S}$ $44^{\circ}22'2.98''\text{O}$	Preamar Baixamar	7
SM 05	$2^{\circ}35'59.31''\text{S}$ $44^{\circ}21'30.13''\text{O}$	Preamar	6
SM 06	$2^{\circ}32'5.16''\text{S}$ $44^{\circ}21'32.99''\text{O}$	Preamar	9
SM 07	$2^{\circ}30'21.07''\text{S}$ $44^{\circ}31'5.34''\text{O}$	Preamar	6

5.2 Procedimentos de coleta

Para o presente estudo foram realizadas 4 campanhas, buscando uma caracterização sazonal (período seco e úmido) no comportamento dos elementos analisados, em 7 pontos amostrais previamente selecionados, sendo 6 priorizando áreas próximas a zona portuária e 1 ponto dentro da área de Igarapé.

Por ser tratar de uma área com uma hidrodinâmica intensa, há uma grande movimentação nas feições de fundo tornando os pontos, apesar de próximos, com profundidades bem distintas entre si, sendo assim, em determinadas áreas foi possível realizar a coleta durante a pré e baixamar, já em outras, não houve possibilidade de translado durante a baixamar, devido ao risco da embarcação ficar atolada.

Os pontos para o presente estudo foram selecionados no entorno da área portuária de forma que pudesse verificar se as atividades executadas no porto poderiam estar afetando a qualidade da água e sedimentos da Baía de São Marcos, São Luís, Maranhão. Todos os pontos foram georreferenciados através das coordenadas geográficas obtidas por meio do aparelho GPS (global System Position) da navegação GARMIM GPS.

A seguir serão apresentadas as condições gerais encontradas em cada campanha (tabelas 02 a 05) que são dados importantes para posterior análise e interpretação dos dados obtidos, além de imagens fotografadas (figura de 14 a 18) durante os campos realizados para o presente estudo:

Tabela 2: Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de agosto de 2017

Ponto de coleta	Data	Hora inicial	Hora final	Condições do tempo	Condições de marés
SM-01	21/08/2017	08h45	09h50	Sol com algumas nuvens	Preamar
SM-02	21/08/2017	10h03	10h45	Sol com algumas nuvens	Preamar
		17h54	18h29	Sol com algumas nuvens	Baixamar
SM-03	21/08/2017	10h55	11h51	Sol com algumas nuvens	Preamar
		17h29	17h49	Sol com algumas nuvens	Baixamar
SM-04	21/08/2017	12h00	12h24	Sol com algumas nuvens	Preamar
		16h57	17h20	Sol com algumas nuvens	Baixamar
SM-05	21/08/2017	12h30	12h50	Sol com algumas nuvens	Preamar
SM-06	21/08/2017	07h27	08h32	Sol com algumas nuvens	Preamar
SM-07	21/08/2017	14h00	14h48	Sol com algumas nuvens	Preamar

Tabela 3: Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de fevereiro de 2018

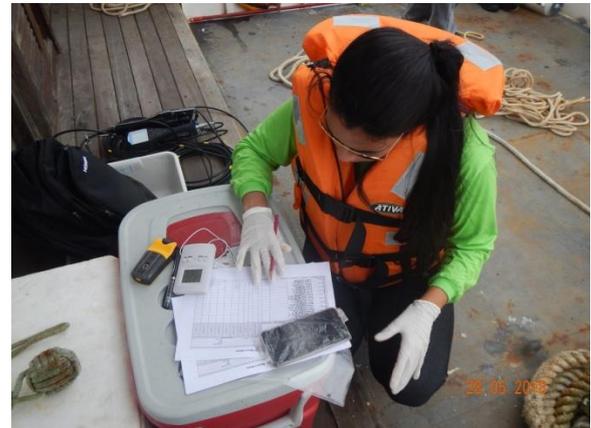
Ponto de coleta	Data	Hora inicial	Hora final	Condições do tempo	Condições de marés
SM-01	15/02/2018	08h53	09h20	Ensolarado	Preamar
SM-02	15/02/2018	10h18	10h35	Ensolarado	Preamar
		17h07	17h24	Ensolarado	Baixamar
SM-03	15/02/2018	11h28	11h50	Ensolarado	Preamar
		16h43	17h05	Ensolarado	Baixamar
SM-04	15/02/2018	13h01	13h20	Ensolarado	Preamar
		16h15	16h30	Ensolarado	Baixamar
SM-05	15/02/2018	15h00	15h28	Ensolarado	Preamar
SM-06	15/02/2018	07h45	08h20	Ensolarado	Preamar
SM-07	16/02/2018	10h01	10h34	Ensolarado	Preamar

Tabela 4: Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de maio de 2018

Ponto de coleta	Data	Hora inicial	Hora final	Condições do tempo	Condições de marés
SM-01	29/05/2018	06h27	06h33	Ensolarado	Preamar
SM-02	29/05/2018	10h23	10h35	Ensolarado	Preamar
		15h38	15h59	Ensolarado	Baixamar
SM-03	29/05/2018	12h15	12h32	Ensolarado	Preamar
		15h14	15h29	Ensolarado	Baixamar
SM-04	29/05/2018	09h40	10h17	Ensolarado	Preamar
		14h43	15h00	Ensolarado	Baixamar
SM-05	29/05/2018	08h11	08h30	Ensolarado	Preamar
SM-06	28/05/2018	11h02	11h18	Nublado	Preamar
SM-07	28/05/2018	07h52	08h10	Nublado	Preamar

Tabela 5: Condições gerais de amostragem da primeira campanha executada no mês de setembro de 2018

Ponto de coleta	Data	Hora inicial	Hora final	Condições do tempo	Condições de marés
SM-01	10/09/2018	09h14	09h33	Ensolarado	Preamar
SM-02	10/09/2018	12h55	13h05	Ensolarado	Preamar
SM-03	10/09/2018	12h20	12h43	Ensolarado	Preamar
		16h20	16h25	Ensolarado	Baixamar
SM-04	10/09/2018	11h04	11h10	Ensolarado	Preamar
		16h55	17h00	Ensolarado	Baixamar
SM-05	10/09/2018	10h20	10h25	Ensolarado	Preamar
SM-06	12/09/2018	07h17	07h27	Ensolarado	Preamar
SM-07	12/09/2018	09h50	10h03	Ensolarado	Preamar

**Figura 14:** Análise dos Parâmetros físico-químicos realizados através da sonda multiparâmetros.**Figura 15:** Anotação dos pontos, horas, condições do ambiente e parâmetros na cadeia de custódia**Figura 16:** Detalhe da frascaria e conservação das amostras coletadas para posterior análise em laboratório**Figura 17:** Detalhe das amostras condicionadas em gelo para conservação das propriedades até a análise em laboratório

5.3 Coleta e análise de água

Para realizar a coleta da coluna de água a amostragem ocorreu em 7 pontos, sendo que em 3 pontos, possibilitou-se a coleta tanto em período de preamar quanto baixamar, devido as características ds feições de fundo, que mesmo durante a vazante mantinha uma profundidade mínima que permitia o deslocamento da embarcação. Utilizou-se garrafa hidrográfica do tipo Van Dorn com capacidade de 5 litros (figura 18), que eram lançadas no presente estuário para coleta das amostras, tanto na superfície, quanto no fundo de cada ponto amostrado.

Para preservação das amostras, estas foram acondicionadas em garrafas plásticas mantidas sob-refrigeração (figura 19) até o momento de chegada ao laboratório para posterior análise.



Figura 18: Detalhe da garrafa Van Dorn utilizada para coleta de amostras d'água em diferentes profundidades. Foto de autoria própria



Figura 19: Detalhe do gelo em gel utilizado para conservação das amostras em campo. Foto de autoria própria

Os parâmetros físico-químicos, como: temperatura da água, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), pH, potencial redox, condutividade e turbidez foram medidos in situ com auxílio da sonda multiparâmetros da marca Horiba U-51 (figura 20), previamente calibrada.



Figura 20: Detalhe da sonda multiparâmetros Horiba U51 para análise dos parâmetros físicos- químicos

As determinações analíticas foram realizadas conforme métodos preconizados pelo Test method SW 846, USEPA 2004, pelo Standart Methods for the Examination of Water and Waster water (SMWW) e pela Environmental Protection Agency (EPA).

As metodologias e os equipamentos utilizados para mensuração de cada parâmetro estão descritos na tabela a seguir:

	Unidade	Metodologia	Equipamento
Profundidade	M	Medida Direta	Sonar
Carbono Orgânico Total	mg/L	Oxidação catalítica por combustão a 680°	Analizador de TOC - Shimadzu
Al dissolvido, As Total, Cd total, Pb total	mg/L	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica
Cu dissolvido, Cr total, Fe dissolvido	mg/L	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica
Fósforo total	mg/L	Espectrofotometria	Espectrofotômetro
Mn total	mg/L	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica
Níquel	mg/L	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica
Zn total	mg/L	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica

O sedimento amostrado foi acondicionado em embalagem devidamente identificada com etiqueta constando o ponto amostral, data e código de identificação dos parâmetros. Após a coleta, as amostras foram imediatamente acondicionadas em caixas isotérmicas contendo gel resfriado.

Nas imagens abaixo (figuras 21 a 24), estão apresentadas cada etapa realizada para coleta de sedimentos no presente estudo.



Figura 21: Detalhe da draga do tipo Van Veen utilizada para coleta de sedimentos. Fonte própria



Figura 22: Detalhe da amostra coletada durante o presente estudo. Fonte própria



Figura 23: Amostra sendo retirada da bandeja para acondicionamento nas embalagens. Fonte própria



Figura 24: Amostras acondicionadas na caixa térmica, com gelo, até seu transporte ao laboratório. Fonte própria.

A caracterização textural foi efetuada mediante aplicação das técnicas de peneiramento (ABNT NBR 7181/84) e pipetagem, separando-se as partículas conforme a tabela abaixo:

Tabela 6-Classificação granulométrica dos sedimentos

Classificação	Phi (ϕ)	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia media	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

Fonte: Conama n° 454/2012

Phi (ϕ) corresponde a unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm).

As metodologias utilizadas para determinação dos metais estão apresentadas na tabela a seguir:

Parâmetros	Unidade	Metodologia	Equipamento
Nitrogênio Kjeldahl	mg/kg	Espectrofotometria	Espectrofotômetro
Carbono Orgânico Total	mg/kg	Oxidação catalítica por combustão a 680°	Analizador de TOC – Shimadzu
Fósforo Total	mg/kg	Espectrofotometria	Espectrofotômetro
Ca, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Ar, Hg	mg/kg	Espectroscopia de Absorção atômica	Absorção atômica

5.4 Tratamento das Amostras

Para extração dos metais das amostras de sedimento, foi realizado o seguinte protocolo: Pesagem de 0,500 g de amostra de sedimento, previamente liofilizada (figura 23) e macerada com almofariz e pistilo (Figura 24), em seguida as amostras foram colocadas nos tubos do bloco digestor em capela (figura 25), nestas foram adicionados 4,5 ml de HCL (ácido clorídrico) e 1,5 ml de HNO₃ (Ácido Nítrico), após a adição dos ácidos os tubos foram devidamente tampados permanecendo em repouso por 16hs. Após esse tempo as amostras foram aquecidas a 85±5°C por 2hs com agitação ocasional, com os tubos tampados com vidros de relógio. Por fim filtrou-se as amostras a vácuo em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μ m e 47 mm de diâmetro, o filtrado foi transferido para falcons de 50 ml.

Para procedência da leitura, as amostras foram avolumadas nos falcons para 35 ml com água Milli-Q, seguindo então para a leitura através do espectrofotômetro de absorção atômica em método de chama.

A abertura das amostras ocorreu por meio do método da digestão ácida com água

régia. Por sua vez, a leitura por chama das amostras ocorreu no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (modelo Spectr AA 220), conforme figura 26, (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 1994; American Public Health Association et al., 1998).



Figura 25: Amostras sendo liofilizadas através do aparelho Thermo Scientific



Figura 26: Amostra de sedimento (0,500g) sendo macerada com almofariz e pistilo após o processo de liofilização.



Figura 27: Detalhe do tubo digestor para abertura das amostras



Figura 28- Equipamento Espectrofotômetro de Absorção atômica- Perkin Elmer para análise dos metais nas amostras

5.5 Índice de Geoacumulação

Para quantificar a poluição foi usado o "índice de geoacumulação", este foi proposto por Müller em 1969 para sedimentos. Ele é representado pela equação:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

Onde C_n é a concentração medida do metal na fração fina do sedimento (<63 μm) e B_n é o valor geoquímico de "background" desse metal baseado na composição média dos

folhelhos ($Hg = 0,18 \text{ ppm}$). Utiliza-se o fator 1,5 na equação compensar possíveis variações dos dados de "background" devido a efeitos litogênicos.

Foram considerados os valores encontrados por Rudnick & Gao, 2003 e Baptista Neto et al., 2000. O Igeo é amplamente usado em trabalhos de avaliação geoquímica de ambientes impactados. A utilização da composição média dos folhelhos como referência ("background") global permite que o grau de contaminação de áreas diferentes possa ser comparado. O Igeo apresenta sete graus: 0 ($Igeo < 0$), 1 ($Igeo > 0$ a 1), 2 ($Igeo > 1$ a 2), 3 ($Igeo > 2$ a 3), 4 ($Igeo > 3$ a 4), 5 ($Igeo > 4$ a 5) e 6 ($Igeo > 5$). O grau 6 reflete um enriquecimento de 100 vezes acima dos valores médios da composição dos folhelhos. A tabela abaixo demonstra de forma simplificada a classificação através do Índice de Geoacumulação:

Tabela 7- Classificação dos Parâmetros do Igeo

Classificação dos Parâmetros pelo Índice de Geoacumulação, conforme o grau de poluição		
Classificação	Classe do Igeo	Igeo média "background"
Extremamente poluído	6	>5
Fortemente à extremamente poluído	5	>4 a >5
Fortemente poluído	4	>3 a >4
Moderadamente a Fortemente poluído	3	>2 a >3
Moderadamente poluído	2	>1 a >2
Não poluído a moderadamente poluído	1	>0 a >1
Praticamente não poluído	0	>0

5.6 Tratamento das amostras- Estatística

Para a comparação dos valores de concentração de metais, composição do sedimento, nutrientes e parâmetros físico-químicos, agrupou-se os valores por pontos de coleta (SM-01, SM-02, SM-03, SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07), datas de amostragem (estações seca e úmida) e profundidade (superfície e fundo), quando possível. Os resultados obtidos foram analisados por meio de Análise de Variância (ANOVA), utilizando pacote estatístico Past 3.20, com nível de significância escolhido de $p < 0,05$, que foi aplicado após ter verificado a normalidade dos dados através do uso do Teste de Shapiro-Wilk. Para confirmar as diferenças entre as médias, foi utilizado o Teste de Tukey.

Ainda, foi utilizado o coeficiente de correlação de postos ou coeficiente de correlação de Pearson para identificar a relação entre as variáveis listadas. O coeficiente de

correlação de Spearman, denominado pela letra grega ρ (rho), é uma medida de correlação não-paramétrica e não requer à suposição que a relação entre as variáveis é linear, considerado ideal para os dados do presente estudo.

Esses resultados também foram empregados para avaliar a qualidade ambiental em comparação com os valores relatados na literatura e legislação relacionada ao tema.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Dados Pluviométricos

O estado do Maranhão apresenta a pluviosidade anual de forma bem distinta, onde possui uma estação de estiagem e outra chuvosa, essa característica da Zona de convergência intertropical localizada próxima ao litoral, elevando a precipitação desde o verão até o outono. Nesta região a precipitação ao longo de todo ano acarreta-se através de sistemas precipitantes, que são originados de linhas de instabilidade que ocorrem devido à circulação de brisa marítima ao longo da costa atlântica da Guiana Francesa até o norte do Maranhão (El- Robriniet al., 2006).

No Golfão maranhense é possível distinguir dois períodos bem definidos com relação ao aporte de chuvas, sendo o período chuvoso onde o seu registro mais elevados ocorre entre os meses de março a maio e o período mais seco cujas menores médias pluviométricas são registradas entre setembro e novembro (El- Robriniet al., 2006).

Observa-se que na campanha realizada no mês de maio de 2018, houve uma alteração nas condições da salinidade do ambiente, onde o mesmo passou de um gradiente salino, para salobro, fato esse justificado pelo elevado nível de pluviosidade encontrado nos meses anteriores a coleta o que leva pode levar a um aumento na entrada de água dos rios, que reduz o cunho salino, ou uma maior diluição dos sais.

A partir do gráfico abaixo (figura 29) é possível verificar a ocorrência de um ciclo sazonal definido, onde o período chuvoso foi de janeiro a junho, com máximas de precipitação em fevereiro e o período de estiagem de julho a dezembro.



Figura 29-índice de pluviosidade encontrada em - São Luís observa-se que os meses de fevereiro a maio apresentam os maiores níveis pluviométricos. Fonte:

http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_iframe.php?codEst=A203&mesAno=2018

6.2 Resultados- Água

- **Parâmetros físicos-químicos**

Temperatura da água

Na Baía de São Marcos os valores obtidos para a temperatura da água apresentaram na superfície intervalo de 25,2°C (SM-02) na primeira campanha a 29,06°C (SM-04) na segunda campanha, enquanto que as amostras coletadas em fundo apresentaram intervalo de 24,9°C (SM-01) na primeira campanha a 29,4°C (SM-06) na terceira campanha, no período da preamar. Essa variação representou diferença significativa entre as coletas, onde agosto/17 apresentou menores valores que as demais ($p < 0,05$).

Já durante a baixamar, nos 3 pontos amostrados, não se observou grandes alterações. Os intervalos na superfície ficaram entre 25°C (SM-04) na primeira campanha a 29,8 °C (SM-03), já nas amostras de fundo as variações ficaram entre 24°C (SM-04) na primeira campanha e 29°C (SM-04) na terceira campanha.

Ao se analisar as diferentes profundidades na área de estudos ao longo das quatro campanhas, a temperatura da água variou pouco entre superfície e fundo nos diferentes pontos. A temperatura média da água na Baía de São Marcos fica entre os 28,7 °C, valores esses que estão dentro da faixa encontradas em outros trabalhos feitos na área de estudo, como o de Azevedo et al., 2008, que encontrou valor mínimo 27°C e máximo de 30°C,

revelando que possivelmente não há uma estratificação na coluna d'água. Quanto à sazonalidade, sabendo que os meses de agosto e setembro são considerados secos e os meses de fevereiro e maio, úmidos, também não foram verificadas alterações consideráveis.

Em um estudo de González-Gorbeña et al., 2015, verificou que as correntes de maré na Baía de São Marcos, podem atingir velocidade maior de 1.1 m/S em 50% período lunar, demonstrando a hidrodinâmica intensa da região, como consequência desse sistema ocorre uma mistura intensa na coluna d'água, fazendo com que não haja estratificação significativa.

Os gráficos abaixo (figura 30 e 31) demonstram a homogeneização da temperatura da água ao longo das coletas, onde, com exceção das análises realizadas em agosto, que em alguns pontos apresentou valores mais baixos, nas demais verifica-se que não há grandes diferenças.

Na Conama nº357/05 não existem valores máximos e/ou mínimos para esse parâmetro, sendo assim, conforme já citado acima, os resultados obtidos encontram-se dentro do esperado para o tipo de ambiente estudado.

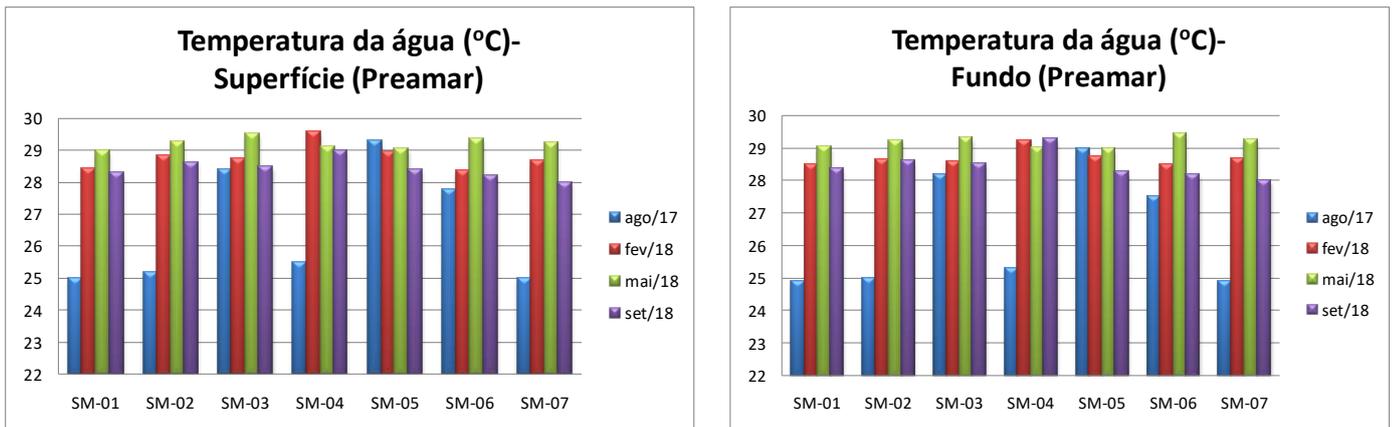


Figura 30- Gráficos com a variação da temperatura da água na superfície e fundo na Preamar ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/Ma

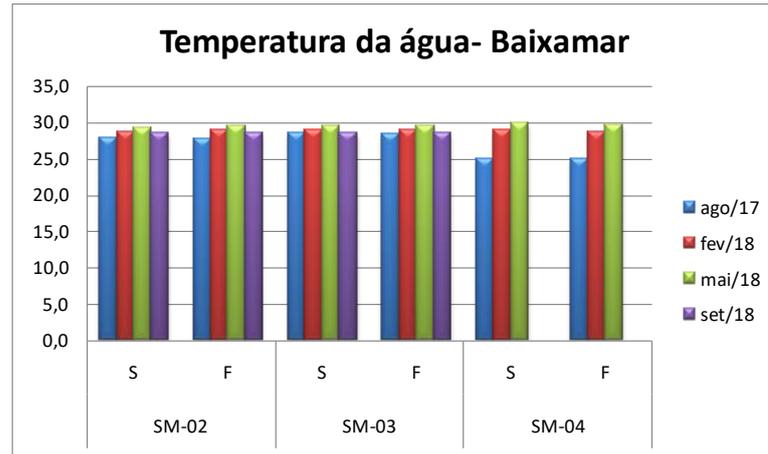


Figura 31: Gráficos com a variação da temperatura da água no fundo ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- Baixamar

Potencial Hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico apresentou variações na superfície entre 7,09 no ponto SM-06 na 4ª campanha e 8,80 no mesmo ponto na 3ª campanha, já nas análises realizadas no fundo os resultados encontrados ficaram entre 7,85 no SM 07 na 4ª campanha e 8,94 no mesmo ponto também na 3ª campanha.

Na terceira campanha os resultados encontrados em sua maioria estavam acima da legislação Conama n° 357/05 que determina que o pH deva permanecer entre 6,5 e 8,5. Quando comparadas as amostragens por data, confirma-se essa constatação com maiores valores em maio/18 e menores em setembro/18 ($p < 0,05$). Esses resultados demonstram uma possível influência da sazonalidade nas variações deste parâmetro, onde nos períodos secos apresentou valores mais baixos se comparados aos períodos de chuva.

Este comportamento pode estar correlacionado com as características da água marinha em termos de salinidade e oxigênio dissolvido, refletindo a influência da intrusão marinha neste estuário. Apesar dos valores encontrados estarem fora daqueles compreendidos pela legislação vigente, estudos como o de Perkins (1977) demonstram que pH entre 6,5 e 9,0, são efetivos para a vida marinha.

Durante um trabalho realizado em 2008 por Azevedo et al., observou-se valores de pH entre 6,50 e 8,03, sendo assim, nota-se um aumento significativo nesse parâmetro no presente estudo, principalmente durante os períodos de menor pluviosidade.

A acidificação antropogênica da água estuarina pode causar vários impactos negativos nos produtores primários e secundários. Ainda assim, como os altos níveis de alguns íons, como o bicarbonato e o cálcio, da água do mar apresenta uma capacidade tamponante significativa contra as mudanças de pH, esse parâmetro não é considerado um

fato de preocupação (Knezovich, 1994). A água do mar, em oceano aberto, apresenta valores de pH entre 7,8 e 8,4. Já quando em áreas costeiras como os estuários, por outro lado, o pH tende a atingir valores consideravelmente mais baixos (7 em condições fortemente ácidas). Na área de estudo, assim como já foi verificado em outros estudos, os valores de pH registrados mostraram-se básicos, sugerindo a influência do sistema carbonato do mar aberto (Zeebe e Wolf-Gladrow, 2001),

Nenhuma variação estatística significativa foi encontrada entre as profundidades de amostragem e as estações do ano.

Conforme apresentado na maior parte das campanhas (figura 30 e 31), os valores obtidos apresentaram-se em conformidade com a legislação, sendo eles entre 6,5 a 8,5, conforme estabelecido pela Resolução Conama nº357/2005.

Para analisar esse parâmetro, segundo a NBR 9898 é preciso que esta ocorra em até 6 horas após a coleta, em virtude de um incidente com a sonda durante a finalização da coleta, que devido às condições climáticas acabou se perdendo na baía, não foi possível aferir o SM 04 na baixamar.

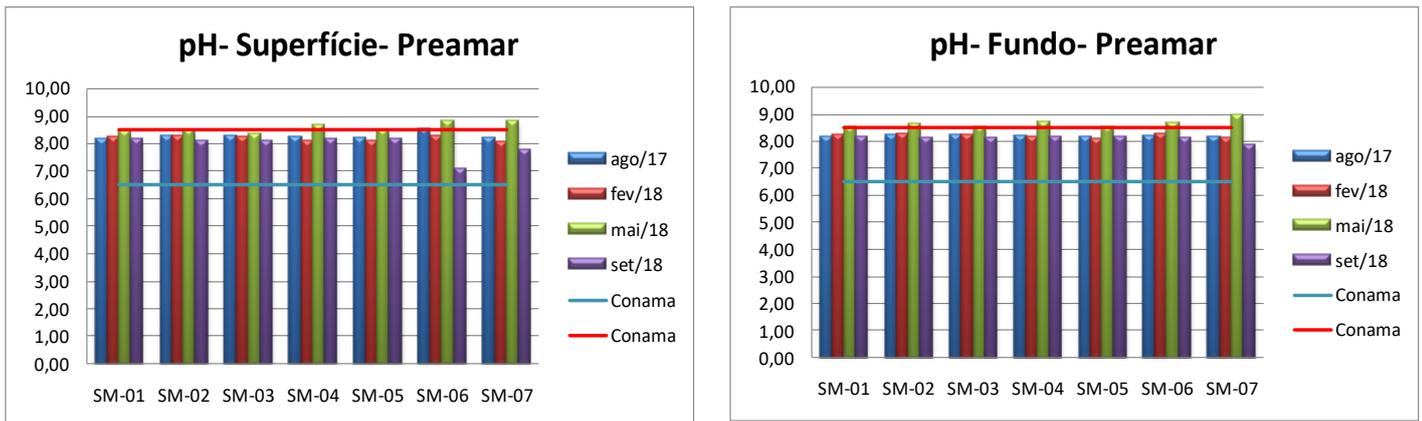


Figura 32: Gráficos com a variação do Potencial Hidrogeniônico nas profundidades de superfície e fundo ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos -São Luís/MA

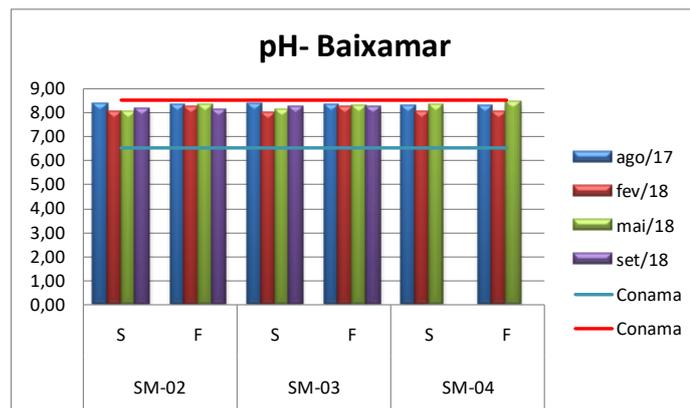


Figura 33: Gráficos variação do Potencial Hidrogeniônico ao longo das 4 campanhas realizadas na Baía de São Marcos- Baixamar

Turbidez

Com relação às diferenças entre as coletas de preamar e baixamar, nota-se que a turbidez apresentou uma variação que pudesse ser interpretada, visto que não seguiu nenhum tipo de padrão com relação a profundidade, ponto ou sazonalidade.

Turbidez apresentou seu valor mínimo e máximo respectivamente em preamar na superfície de 36,9 uT (SM-05) na terceira campanha e 196,5 uT no mesmo ponto, sendo este último na 4ª campanha, já na profundidade do fundo, os valores encontrados ficaram entre 39,9 uT (SM-04) na primeira campanha e 205uT (SM-05) na quarta campanha (figuras 34 e 35).

Sabe-se que a pluviosidade apresenta uma influência direta nos valores de material em suspensão, sendo estes responsáveis pelo aumento da turbidez do ambiente, devido o carreamento de material particulado. Entretanto, esse fator não demonstrou influência no estudo em questão, uma vez que os períodos de maio/2018 e setembro/2018 apresentaram médias de turbidez significativamente maiores que agosto/2017 e fevereiro/2018 ($p < 0,05$).

As áreas estuarianas são receptoras de grandes quantidades de resíduos e matérias orgânicas que se originam da drenagem terrestre. A Baía de São Marcos possui uma alta concentração e reciclagem de nutrientes, que quando em suspensão, são responsáveis pela coloração escura e elevada turbidez, ocasionada por condições naturais, além da influência do grande aporte de águas fluviais que deságuam na Baía.

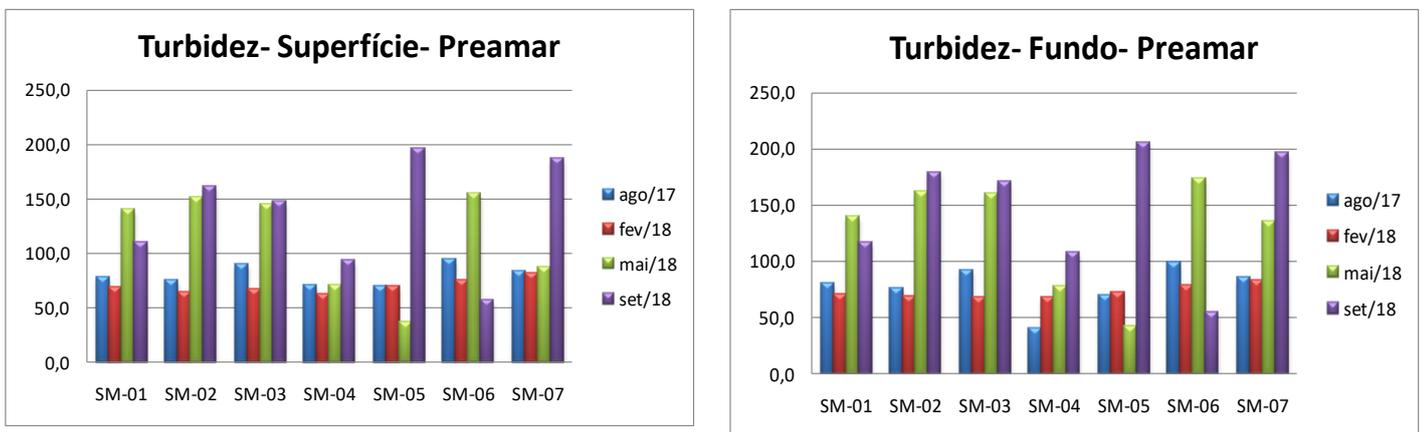


Figura 34: Gráfico com as variações de Turbidez em preamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA

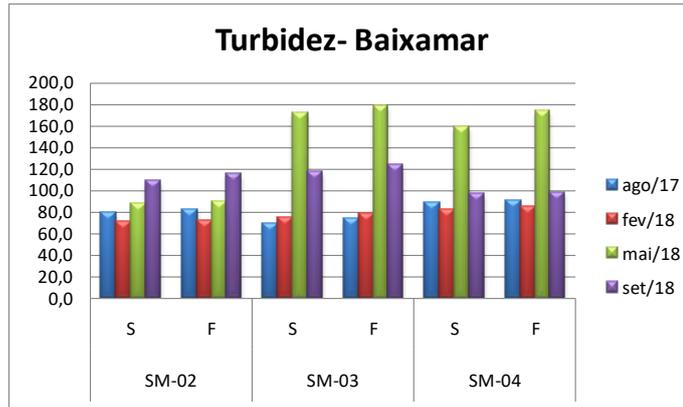


Figura 35: Gráfico com as variações de Turbidez em baixamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA

Oxigênio Dissolvido

Os resultados de Oxigênio Dissolvido no presente estudo variaram na superfície entre 6,74 no ponto SM-04 no mês de fevereiro de 2018 a 8,60 em agosto de 2017 no ponto SM-03. Já no fundo esses valores ficaram entre 6,51 no SM-05 em maio de 2018 e 8,50 no SM-03 em agosto de 2017.

Os gráficos abaixo (figuras 36 e 37) indicam baixa variação sazonal para este parâmetro, nota-se que em sua maioria, as concentrações mais altas destes, foram observadas nos meses de agosto e fevereiro, sendo considerados períodos de sazonalidades distintas. De fato, após as análises dos valores, percebe-se uma diminuição gradual de OD, em fevereiro/2017 apresentando valores significativamente maiores que setembro/2018 ($p < 0,05$).

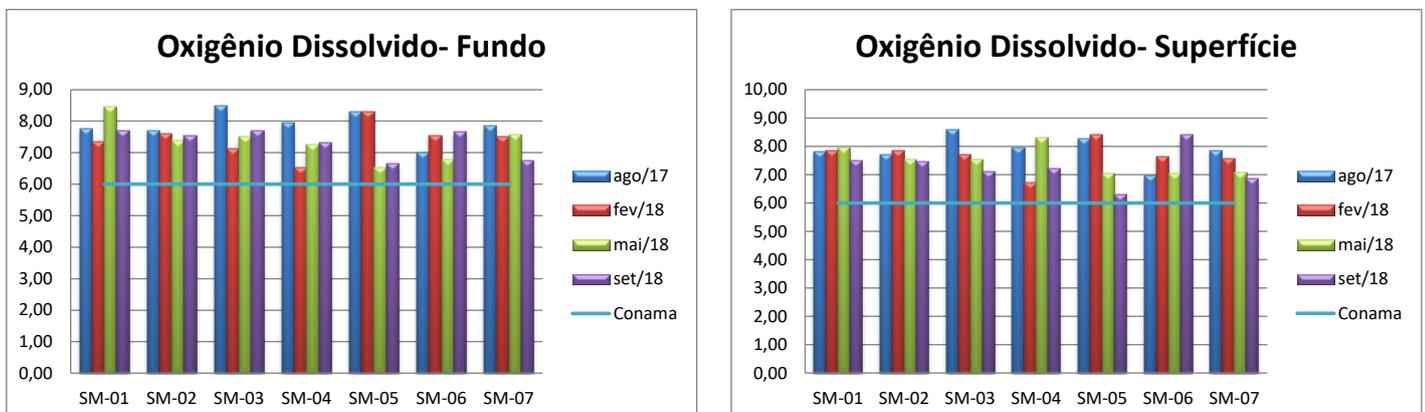


Figura 36: Gráfico com as variações de Oxigênio Dissolvido em preamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA

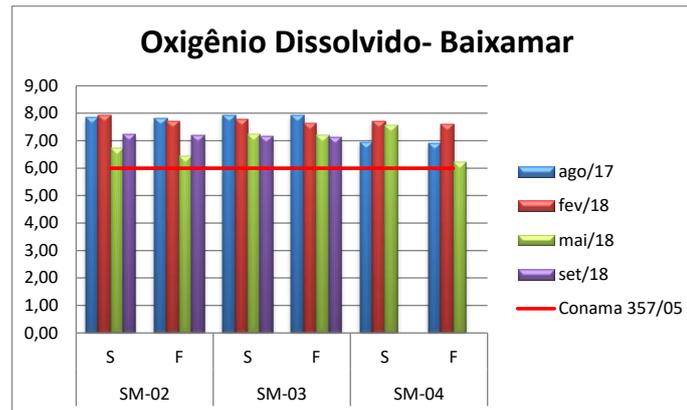


Figura 37: Gráfico com as variações de Oxigênio Dissolvido em baixamar na superfície e no fundo ao longo das quatro campanhas realizadas na Baía de São Marcos- São Luís/MA

Salinidade

No presente estudo observou-se que a pluviosidade tem grande influência nos níveis de salinidade na Baía de São Marcos, visto que na coleta do mês de maio os valores encontrados foram os menores de todas as campanhas ($p < 0,05$). Assim como em um estudo de Azevedo et al., 2008, realizado nos estuários do Golfão Maranhense onde a variação sazonal no ambiente passou de meso a eulino, com amplitude total da salinidade de 29 e média de 21,3, apresentando concentrações menores de sais nos períodos de maior pluviosidade.

Nos meses que antecederam a terceira coleta, foram os que historicamente apresentam os maiores índices pluviométricos, o que pode causar uma maior diluição dos sais presentes da água, justificando a diminuição da salinidade, além disso, uma maior influência das águas vindas dos rios, também pode ser a causa dessa alteração.

Em 2013 foi realizado um Estudo de Impacto Ambiental de Dragagem e manutenção do Pier IV pela Golden Associates (2013), onde concluiu-se que as flutuações na salinidade que foram observadas nas águas da Baía de São Marcos, não sofrem influência apenas do fluxo de entrada de água salina e doce, mas também da insolação e do aumento ou diminuição da temperatura através das mudanças climáticas sazonais.

Conforme apresentados nas figuras 38 e 39, esse parâmetro na superfície se apresentou entre 17,50‰ no ponto SM 07 na terceira campanha que ocorreu no mês de maio de 2018 e 35,95‰ no SM 01 na campanha realizada em fevereiro. Já no fundo os valores encontrados ficaram entre 18,25‰ no SM -07 em maio e 36,60‰ no SM 01 também em fevereiro. Observa-se um padrão de comportamento entre essas variações onde as menores concentrações foram encontradas ao longo do período que antecedeu os meses

de maiores pluviosidade e os maiores valores nos períodos mais secos.

Com relação à concentração em baixamar os valores ficaram entre 21,14‰ na superfície e no fundo 20,90‰ no SM02 na terceira campanha e suas maiores concentrações foram 36,80‰ no SM 03 e 35,70‰ na SM 02 na superfície e fundo, respectivamente, ambos na segunda campanha, acompanhando os padrões apresentados na preamar.

Em um estudo realizado na Baía de São Marcos, por Rodrigues et al.,2016, os valores de salinidade apresentaram média de 29,52‰, enquanto no presente trabalho a média foi de 28,98‰.

A salinidade pode variar diariamente com ciclos de maré ou episodicamente devido a eventos de chuva. A análise estatística, por outro lado, não mostrou variação significativa entre as estações ou profundidades. Mesmo sem diferença significativa entre as estações amostrais, nota-se que o ponto SM-07 localizado no igarapé Cujupe, apresentou concentrações menos elevadas de salinidade, possivelmente em virtude de ser uma área com maior influência das águas continentais, nesta área verificou-se que o valor dos sais ficou abaixo de 30‰, indicando um ambiente salobro, conforme já discutido, está característica também foi notada em todos os pontos no mês de maio de 2018, possivelmente por influência da alta pluviosidade.

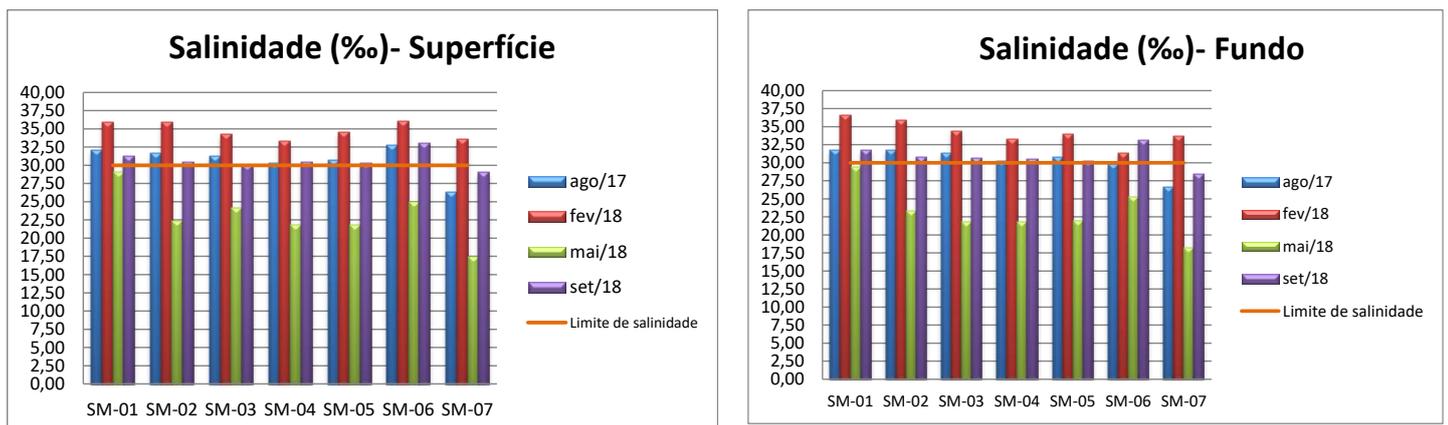


Figura 38: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico salinidade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em preamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA.

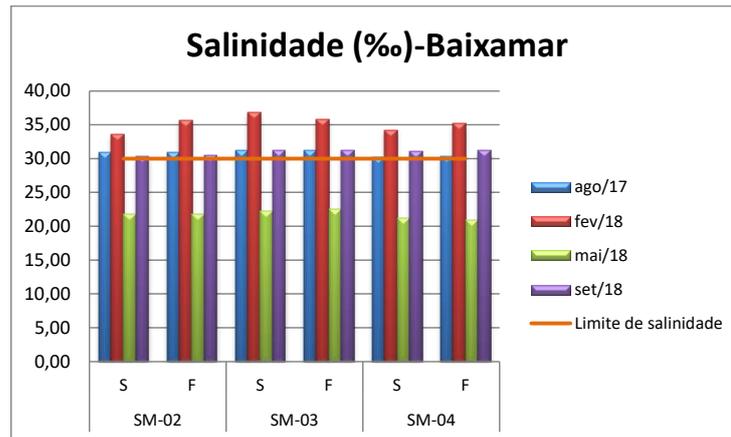


Figura 39: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico salinidade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA.

Condutividade

Ao longo de todas as campanhas esse parâmetro apresentou na preamar, em superfície, concentrações entre 28,45 μ S/cm (SM07) em maio de 2018 e 54,45 μ S/cm (SM 06) em fevereiro de 2018, enquanto que, nas amostras de fundo, os resultados ficarem entre 29,55 μ S/cm (SM07) e 54,75 μ S/cm (SM 07), sendo respectivamente nos mesmos períodos da superfície. Já em baixamar os valores não apresentaram mudanças relevantes, onde suas concentrações se apresentaram entre 34,65 μ S/cm (SM 02) no mês de maio de 2018, e 53,20 μ S/cm (SM 02) em fevereiro de 2018 na superfície, com relação às amostras de fundo, os valores ficaram entre 33,85 μ S/cm (SM 04) no mês de maio de 2018 e 54,10 μ S/cm (SM03) em fevereiro de 2018 (figuras 39 e 40).

A condutividade é uma variável que está diretamente ligada à quantidade de sais na água, observa-se que esta variou de forma semelhante à salinidade, apresentando seus maiores valores no mês de fevereiro ($p < 0,05$), possivelmente em virtude de ser um mês que antecede os períodos de estiagem na Baía de São Marcos e apresentando suas menores concentrações no mês de maio, sendo um período com altas taxas de pluviosidade. Com relação à variação entre preamar e baixamar não houve alteração significativa nas concentrações de condutividade.

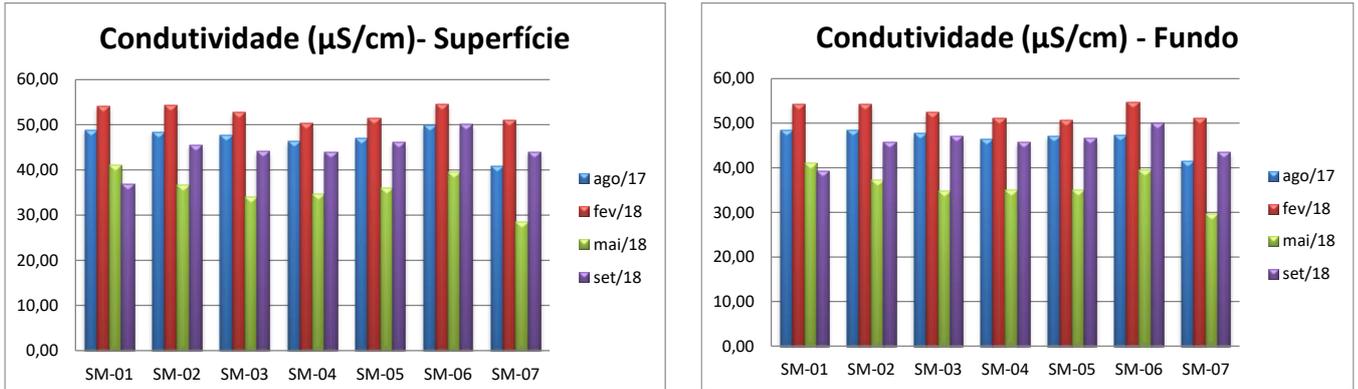


Figura 40: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico, condutividade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em preamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA

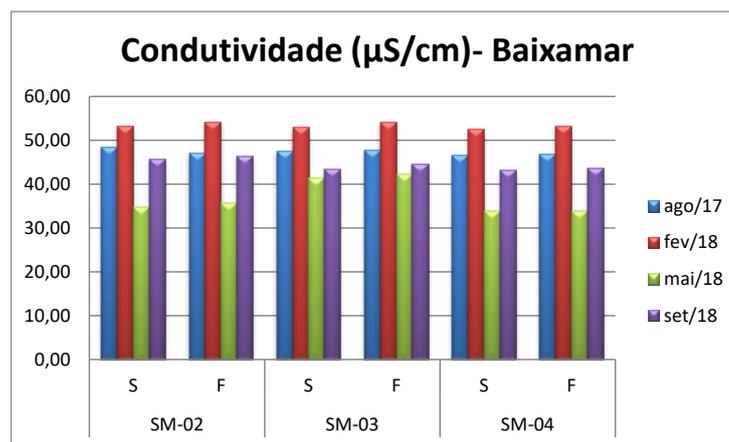


Figura 41: Gráficos com as concentrações do parâmetro físico-químico, condutividade nas profundidades de superfície e fundo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na Baía de São Marcos- São Luís/MA

Potencial de Oxirredução

Nas campanhas realizadas os valores de superfície se apresentaram entre 152 mV no SM 02 em Fevereiro de 2018 e 240 mV no SM 06 no mês de setembro de 2017, já no fundo esses valores ficaram entre 125 mV no SM02 e 240 mV no SM 06 nos mesmos períodos apresentados na superfície.

Segundo Middelburg e Soetaert (2004), na interface água-sedimento, a estratificação dos processos biogeoquímicos corresponde a uma distribuição vertical do aceitador de elétrons. Os mesmos autores defendem que os processos que governam o destino dessas substâncias no sedimento resultam das complexas interações com os ciclos biogeoquímicos dos principais elementos redox e biogênicos, como C, N, O, P e Si. Assim, no presente estudo, o potencial de oxidação-redução da água variou entre 124,8mV e 239,2mV, sugerindo ambiente oxidante, porém com concentrações máximas de 240 mV, não sendo possível interpretar como uma área rica em O₂. Ainda assim, não observou-se diferença significativa entre as estações amostrais ou a variação de superfície e fundo, seguindo o

padrão dos demais parâmetros físico-químicos.

Com relação à variação sazonal nota-se que, assim como os demais parâmetros físico-químicos, durante os períodos mais úmidos esse parâmetro apresentou valores mais baixos, se comparado aos períodos considerados mais secos (figuras 42 e 43). A coleta realizada no mês de Agosto/2017 foi significativamente maior que fevereiro/2018 ($p < 0,05$), por exemplo.

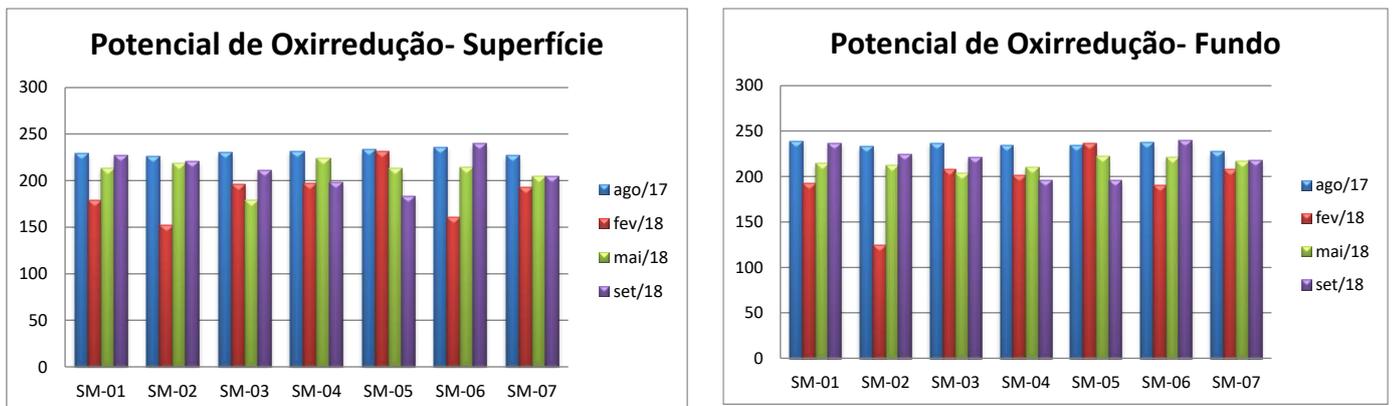


Figura 42 Gráficos com a concentrações de Potencial de oxirredução nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.

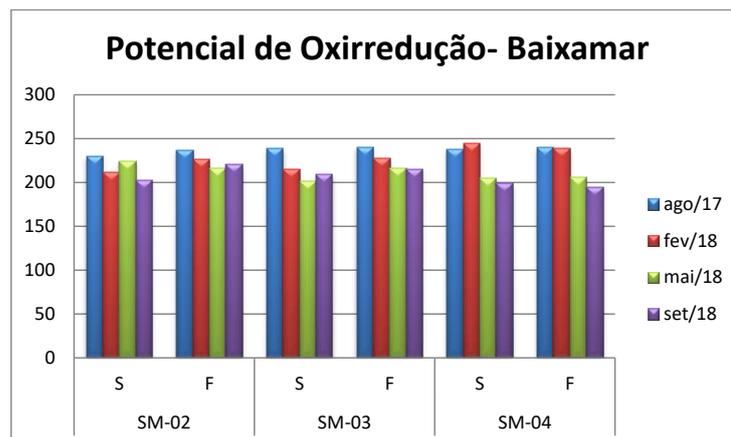


Figura 43: Gráficos com a concentrações de Potencial de oxirredução nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.

Nutrientes

Fósforo

No presente estudo o valor de fósforo variou na superfície entre 0,07 mg/L no SM 02 em setembro de 2018 e 25,3 mg/L no SM 03 em maio de 2018. Já no fundo as concentrações ficaram entre 0,13 mg/L no SM 02 em setembro de 2018 e 26,4 no SM 01

em agosto de 2017. Em baixamar entre 1,36 mg/L no SM 02 em setembro de 2018 e 25,1mg/L no SM 04 em agosto de 2017 (figuras 44 e 45)

Não é possível verificar nenhum padrão com relação às variações apresentadas, em determinadas campanhas as concentrações do fósforo foram maiores na superfície, já em outros no fundo. Além desta, com relação à sazonalidade também não foi possível concluir qualquer influência de maneira direta nos valores. Entretanto, é possível discutir fenômenos que fizeram os valores de fósforo cair tanto na última coleta ($p < 0,05$), sendo inferior às demais.

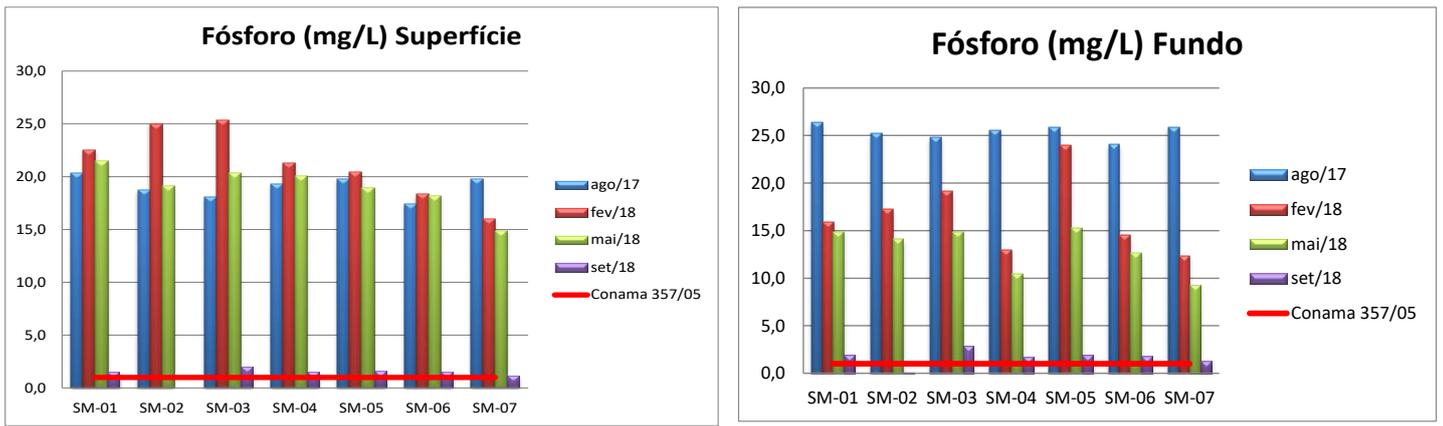


Figura 44: Resultado das concentrações de fósforo (mg/L) em superfície e fundo ao longo das campanhas do presente estudo na Baía de São Marcos- São Luis- Ma.

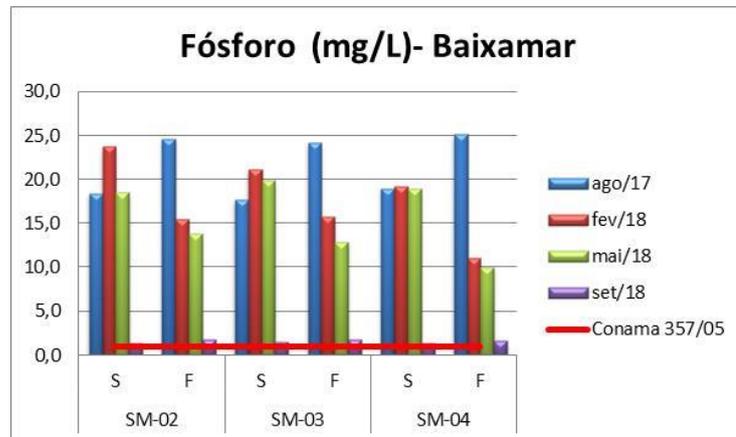


Figura 45: Resultado das concentrações de fósforo (mg/L) de baixamar em superfície e fundo ao longo das campanhas do presente estudo na Baía de São Marcos- São Luis- Ma.

Semimetal e metal

Arsênio

Os valores de arsênio foram abaixo do limite de detecção ($<0,010$) em todos os pontos e em todas as campanhas analisadas.

Um estudo realizado por Maher e Butler, 1988, citou que a adsorção de arsênio em óxidos de ferro hidratado precipitado em ambientes oxidantes apresenta uma função significativa na remoção de arsênio da coluna de água estuarina, sendo assim, apesar de estar abaixo do LD na água, pode ser encontrado nos sedimentos.

Cobre

Os valores obtidos de cobre ao longo do monitoramento em preamar ficaram entre 0,46 mg.L⁻¹ no SM 02 em setembro de 2018 e 3,03 mg.L⁻¹ no SM 01 em agosto de 2017. Já no fundo apresentou valor mínimo abaixo do limite de detecção em maio de 2018 no SM 07 e 3,82 mg.L⁻¹ no SM 05 no mês de agosto de 2017.

As concentrações em baixamar ficaram entre 0,77 mg.L⁻¹ SM 04 no mês de maio de 2018 e 2,99mg.L⁻¹ no SM 02 no mês de maio de 2018. No fundo os valores ficaram entre abaixo do limite de detecção no SM 04 em maio de 2018 a 3,72 mg.L⁻¹ no SM 04 em agosto de 2017.

O cobre apresentou-se com altas concentrações em todas as campanhas e pontos amostrados, especialmente em agosto/2017, que foi significativamente diferente das demais coletas ($p < 0,05$). Segundo o Porto do Itaqui, só no ano de 2017 foram movimentadas em torno de 917.001 toneladas de cobre e em 2018, até o mês de setembro, em torno de 675.592 toneladas, fato este que pode estar influenciando e ocasionando essas altas concentrações na área de estudo.

Os resultados obtidos também demonstraram leves diferenças entre as estações, mesmo que sem significância entre todas as coletas de 2018. Esse fato poderia sugerir solubilização de metais pesados de água durante a estação chuvosa e reforçando a climatologia local como variável importante na dinâmica geoquímica da água estuarina. Já com relação as demais análises, como a diferença entre pontos, maré (baixamar e preamar) e profundidade, não houve diferença significativa, impossibilitando a conclusão de qualquer relação entre estes (figuras 45 e 46).

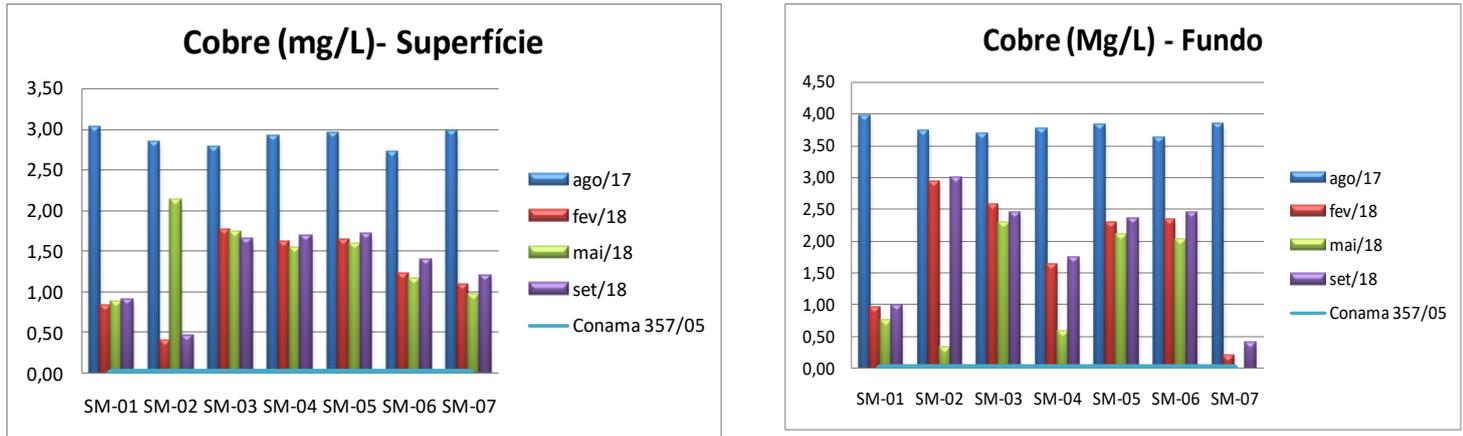


Figura 46: Gráficos com as concentrações de Cobre nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.

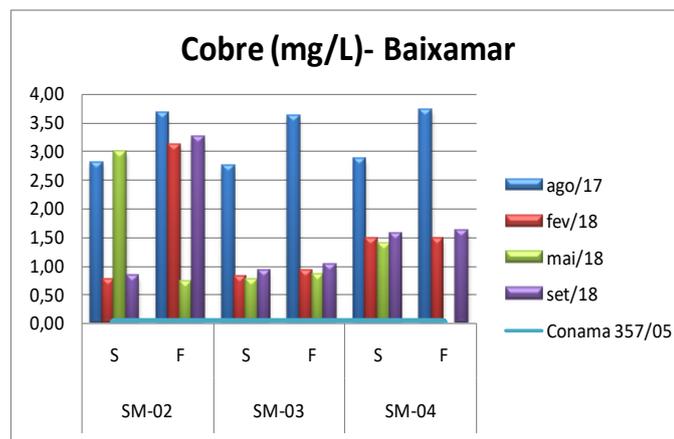


Figura 47: Gráficos com a concentrações de Cobre nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.

Cromo

O comportamento do Cromo ao longo do presente estudo, apresentou valores na superfície entre 0,35 mg/L no SM 07 durante a campanha de maio de 2018 e 1,13 mg/L no SM 01 na campanha realizada em agosto de 2017. Já no fundo esses valores apresentaram variações entre 0,44 mg/L também no SM 07 em maio de 2018 e 1,36 mg/L no SM 01 em agosto de 2017, ambos em preamar. Quando comparados os valores de superfície e fundo, sem considerar as estações, demonstra-se que existe maior concentração de Cr no fundo ($p < 0,05$).

Já em baixamar as menores concentrações em superfície e fundo foram 0,41 mg/L e 0,46 mg/L no SM 04 e as maiores foram 0,99 mg/L e 1,20 mg/l também no ponto SM 04 durante a campanha realizada no período mais seco durante a campanha de agosto de 2017 (figuras 48 e 49).

A legislação vigente, estabelece o limite de 1,1 mg/L do Cromo total, sendo assim,

nota-se que em sua maioria, os valores encontrados na área de estudo estão em conformidade com a Conama.

Assim como observado no Cobre, as concentrações do Cromo também podem sofrer alteração relacionada à sazonalidade, onde quanto maior a pluviosidade, menor os valores para este metal. No caso em questão, a coleta de agosto/2017 apresentou valores diferentes e significativamente maiores que as demais ($p < 0,05$).

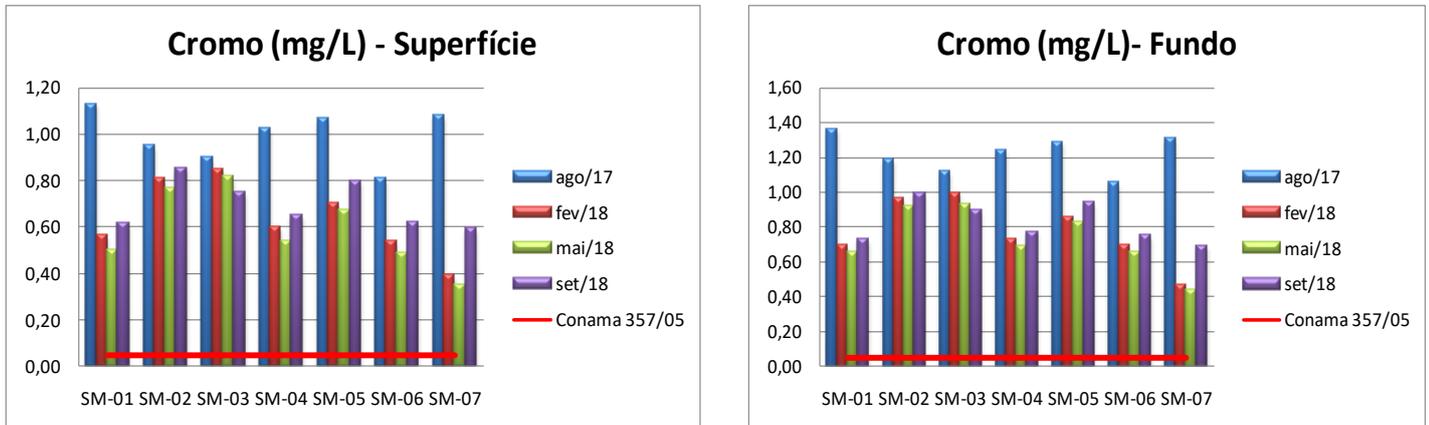


Figura 48: Gráficos com a concentrações de Cromo nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.

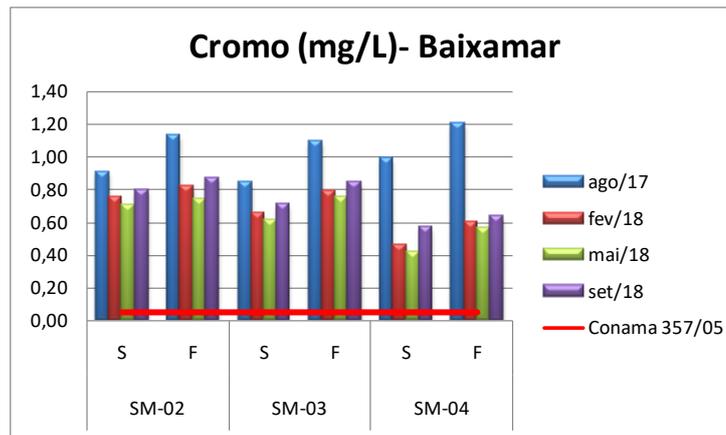


Figura 49: Gráficos com a concentrações de Cromo nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.

Zinco

O zinco no presente estudo apresentou suas maiores concentrações no mês de agosto de 2017 ($p < 0,05$), sendo na superfície 2,71 mg/L e no fundo 3,mg/L ambos no ponto SM 01. Já as menores concentrações foram encontradas no mês de setembro de 2018 onde no ponto SM 02 os valores ficaram entre 0,07mg/L na superfície e 0,13mg/L no fundo.

Em baixamar as concentrações variam entre 1,27 mg/L na superfície no SM 02 e no fundo 1,58 mg/L ambos no mês de maio de 2018 e suas maiores concentrações ficaram entre 2,57 mg/L e 3,24 mg/L na superfície e no fundo respectivamente, ambos no mês de

agosto de 2017.

Com exceção do ponto SM-02 na coleta realizada em fevereiro de 2018 e em setembro de 2018 na profundidade da superfície, todas os demais pontos analisadas apresentaram concentrações superiores às determinações legais da Resolução Conama nº 357/05, com VMP de 0,09 mg/L. Inclusive, a estação SM-02 obteve menores valores e foi significativamente menor que a SM-03 ($p < 0,05$), que teve a maior média para Zn.

Em um estudo realizado por Carvalho et al., 1998, foram verificadas as concentrações de Cu, Zn, Pb e Cd em mexilhões da espécie *Mytella falcata* no estuário de Bacanga em São Luís. Segundo a publicação, concentrações significativas de zinco foram encontradas nestes animais, corroborando com os resultados encontrados no presente estudo.

A sazonalidade também é um fator de influência na concentração de Zinco na Baía de São Marcos, visto que durante os períodos de menor pluviosidade, este metal apresentou os maiores valores, sugerindo a solubilização dos metais pesados da água durante a estação chuvosa.

A seguir, nas figuras 50 e 51, são apresentados os gráficos referentes aos resultados encontrados ao longo de todo monitoramento.

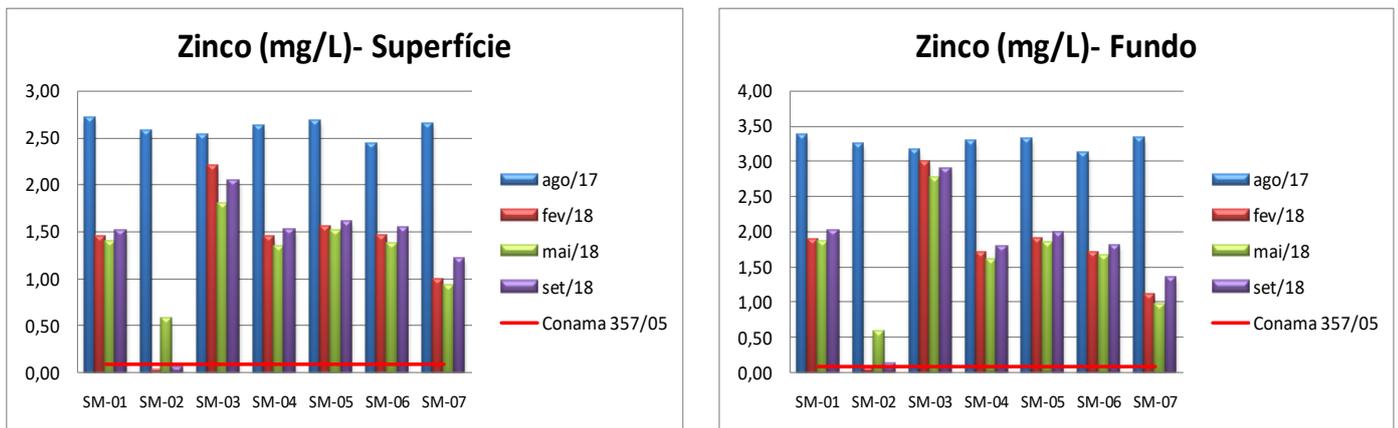


Figura 50: Gráficos com a concentrações de Zinco nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.

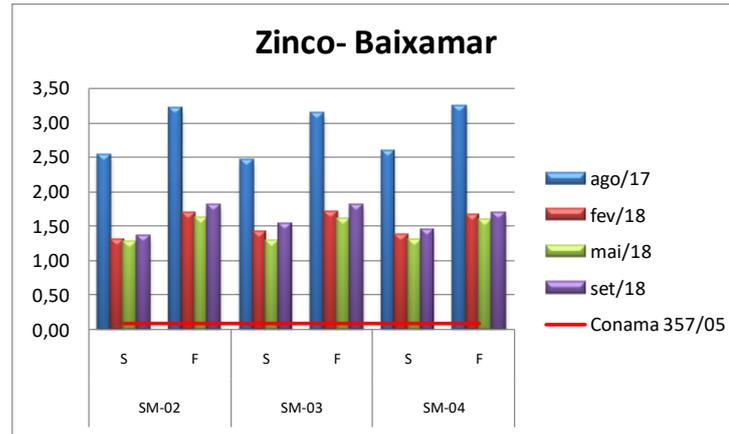


Figura 51: Gráficos com a concentrações de Zinco nas 4 campanhas realizadas em Baixamar na superfície e no fundo.

Manganês

Os valores de manganês se apresentaram em preamar na superfície e fundo respectivamente entre 3,80mg/L e 5,60mg/L no SM 07 na campanha de maio de 2018, 13,9mg/L e 17,7mg/L na SM 01 na campanha realizada em agosto de 2017. Em baixamar o Manganês se apresentou entre 5,20 e 7,10 na superfície e fundo respectivamente no SM 02 maio de 2018, já os maiores valores nas duas profundidades ficaram entre 13,9 mg/L e 17,7mg/L no SM 01 em agosto de 2017 (figuras 52 e 53). Assim, contando com maior quantidade de dados para preamar (todas as sete estações), observou-se maior concentração de Mn no fundo ($p < 0,05$).

Além da diferença entre as profundidades, o Mn seguiu o padrão dos metais previamente citados, com a coleta realizada em agosto/2017 apresentando maiores concentrações que as demais ($p < 0,05$).

De qualquer maneira, na resolução Conama 357/05 o valor máximo permitido para esse metal é de 0,1mg/L, o que demonstra que em todos os pontos e campanhas encontra-se em desacordo com a legislação vigente.

Este valor elevado em todos os pontos amostrais pode estar relacionado à geologia da região e também às atividades de transporte e armazenamento de minérios (bauxita, ferro e alumina) no complexo portuário conforme destacado por Sousa (2007) quando avaliou os impactos ambientais causados por metais-traço na Baía de São Marcos.

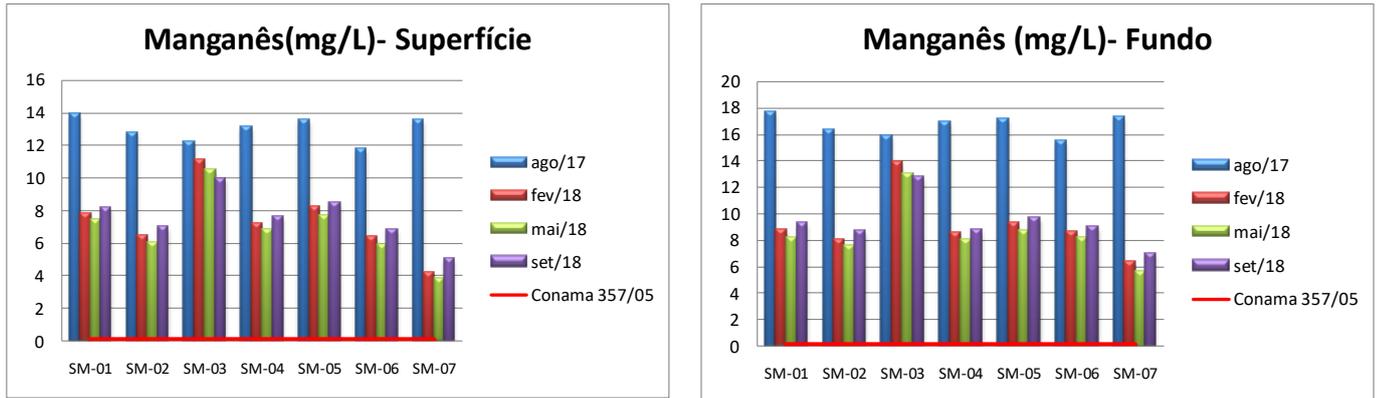


Figura 52: Gráficos com a concentrações de Manganês nas 4 campanhas realizadas em preamar na superfície e no fundo.

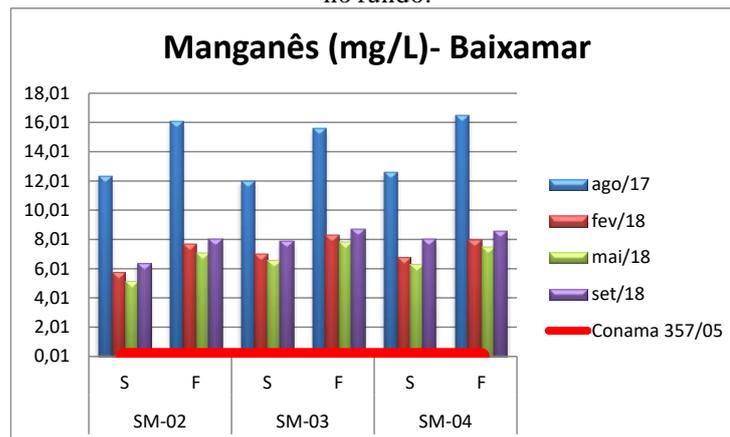


Figura 53: Gráficos com a concentrações de Manganês nas 4 campanhas realizadas em baixamar na superfície e no fundo.

Cádmio

Os valores de cádmio foram abaixo do limite de detecção (<0,004) em todos os pontos e em todas as campanhas analisadas. Este elemento tem como fator determinante para sua disponibilidade o pH, onde quanto mais ácido o ambiente, maior a disponibilidade deste. O Cd tende a bioacumular em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Concentrações elevadas, de 2 a 30 mg/kg de cádmio por peso úmido, são encontradas em moluscos e crustáceos, mostrando a necessidade de mais estudos, principalmente em animais da região para que então possa ter uma conclusão mais efetiva sobre este metal na Baía de São Marcos.

Chumbo Total

Os valores de chumbo foram abaixo do limite de detecção (<0,005) em todos os pontos e em todas as campanhas analisadas. Assim como grandes partes dos metais, tornam-se mais disponíveis quando em pH ácido, visto as condições ambientais da área de estudo, que apresenta pH alcalino, estes tendem a ser acumulados nos sedimentos.

Mercúrio

Os valores de mercúrio foram abaixo do limite de detecção em todos os pontos e em todas as campanhas analisadas.

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento.

Níquel

O níquel pode ocorrer em águas naturais através da erosão do solo e das rochas (causas naturais), assim como por efluentes domésticos. Trata-se de um elemento que possui efeito carcinogênico com sintomas respiratórios de intoxicação e dermatites de contato (Esteves, 1998).

As concentrações de níquel no presente estudo ao longo de todo monitoramento, apresentou valores abaixo do limite de detecção ($<0,005$). Estes resultados não indicam que na área de estudo não há concentração deste metal, segundo um estudo de Zhang et al., 2018, o comportamento e sua biodisponibilidade depende de fatores físico-químicos, principalmente o pH, que em ambientes com valores entre 8 e 9, as quantidades de liberação do Ni são menores, se comparadas a áreas com pH mais baixos, visto que na Baía de São Marcos, devido as condições tamponantes apresentadas os valores de pH se apresentaram estáveis com seus valores em até 8,3, sugerem que esse elemento encontra-se retido nos sedimentos.

6.3 Resultados- Sedimentos

Granulometria

A análise granulométrica do sedimento da área de estudo é importante em virtude da facilidade dos compostos orgânicos se encontrarem preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais. Sedimentos com granulometria mais grossa, como a areia pode ser considerado como um mineral químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de Matéria Orgânica. Já os sedimentos com granulometria mais fina, que possuem maior área de contato, como a argila e osilte, possuem uma ação inversa, pois apresentam forte correlação com o material orgânico (Materet al., 2004).

A granulometria em todos os pontos da área de estudo da Baía de São Marcos é composta por areia, sabe-se que em frações de grãos mais finos, compostos por silte ou argila, encontra-se um conteúdo metálico relativamente alto. Quando em sedimentos compostos por areia fina a concentração de metal geralmente decresce, pois esta fração está composta por quartzo, com baixo teor de metal. (Salomons e Förstner, 1994).

Assim, avaliou-se as possíveis diferenças de argila, silte, areia muito fina e areia grossa (figuras 54 e 55) nas composições de cada ponto de coleta para possibilitar a relação com as concentrações de metais. Percebeu-se que mesmo com diferenças entre as estações para a concentração de argila, houve grande variância dentro da própria amostra, fazendo com que não fosse encontrada diferença significativa entre os pontos. Por outro lado, silte, areia muito fina e areia grossa apresentaram diferenças entre os pontos de coleta.

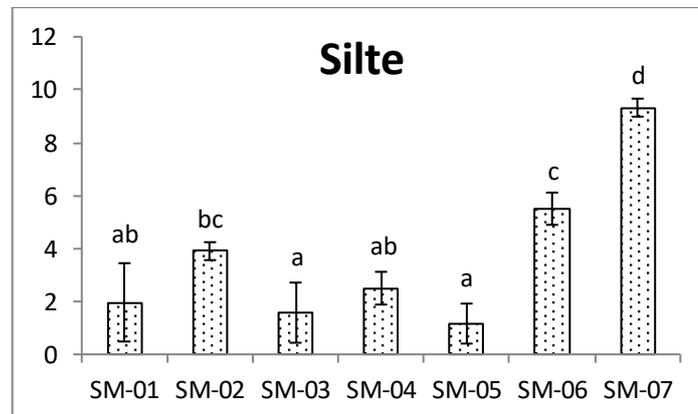


Figura 54: Média e desvio Padrão de Silte nos pontos amostrais. Nota-se que o ponto SM 07, apresentou maior diferença significativa sobre todos os pontos com as maiores concentrações destes.

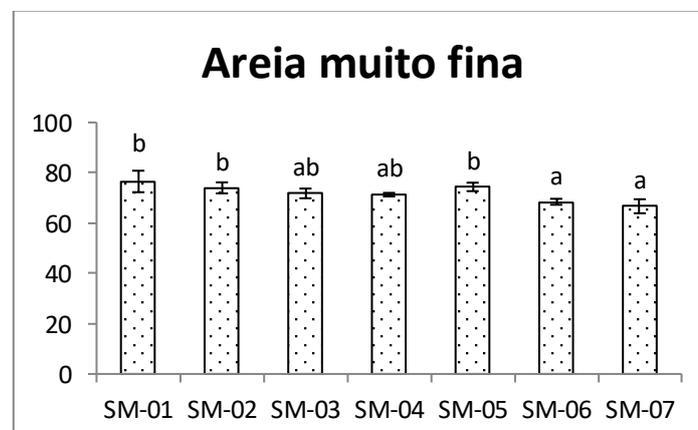


Figura 55: Média e desvio Padrão de Areia muito Fina, nota-se que os pontos SM 01,02 e 05 são estatisticamente diferentes dos pontos SM 06 e 07.

Também como pode ser observado na Figura 53, encontrou-se ao longo de todos os pontos estudados a predominância de areia muito fina, esta característica da área em conjunto com a hidrodinâmica intensa em virtude do regime maré que gera fortes correntes

ao longo de sua extensão, possivelmente ocasionando na mobilização e suspensão desses sedimentos finos de fundo. Já com relação à soma das frações silte e argila, apresenta maiores porcentagens no SM-06 (próximo ao rio Bacanga) e SM-07 (Igarapé do Cujupe), sendo a primeira nos meses de maio e setembro de 2018 e na segunda de agosto de 2017 e fevereiro de 2018, onde foram verificados os valores de 15,34 % e 17,03%; 18,54% e 26%.

Ao realizar a análise das concentrações de metais nos sedimentos, encontrou-se uma baixa quantidade desses elementos em todos os pontos amostrais. Segundo Machado et al., 2016, áreas que apresentam sedimento mais finos (como silte e argila) possuem maior capacidade de sorção, tornando-os possíveis estoques de metais, sendo assim, pelo fato da Baía de São Marcos apresentar em sua composição granulométrica areia, os metais presentes, tendem a ficar biodisponíveis na coluna d'água.

Visto essa afinidade dos sedimentos com granulometria mais fina, verificou-se que os pontos que apresentaram maior percentual na soma de silte e argila, foram às áreas em que as concentrações de metais estavam mais altas. Ainda assim, não foi verificada correlação entre os dados de granulometria e metais nos sedimentos.

Assim, possibilita interpretar que o estudo dos sedimentos, de forma isolada, não é capaz de expressar a real condição ambiental do ambiente, pois a areia associada com a hidrodinâmica encontrada na Baía de São Marcos não é capaz de adsorver os metais presentes.

Pontos	Argila	Silte	Areia muito fina	Areia Fina	Areia média	Areia grossa	Areia muito grossa	Grânulo
Agosto 2017								
SM-01	3,63	0,66	81,06	13,79	0,66	0,19	0	0
SM-02	6,63	3,57	76,04	12,79	0,58	0,29	0	0
SM-03	8,23	0,64	72,29	14,52	1,31	0,69	0,06	2,24
SM-04	8,88	1,96	70,87	13,98	1,44	0,69	0,08	1,99
SM-05	9,1	0,72	73,58	13,52	1,39	0,5	0,06	1,12
SM-06	10,45	6,23	68,23	12,17	1,42	0,36	0,04	1,09
SM-07	8,81	9,73	69,98	4,94	3,62	0,53	0,06	1,12
Fevereiro 2018								
SM-01	4,63	0,75	78,82	12,64	0,73	0,26	0,1	0,1
SM-02	7,14	3,78	74,1	13,01	0,53	0,32	0	0
SM-03	8,44	0,72	73,11	13,29	1,29	0,64	0,05	2,19
SM-04	8,34	2,02	71,15	12,86	1,29	0,73	0,09	1,81
SM-05	9,6	0,68	72,44	12,86	1,52	0,6	0,06	1,28
SM-06	11,02	5,76	67,27	13,12	1,33	0,45	0,05	0,99
SM-07	17,54	9,46	66,84	15,25	4,48	0,61	0,09	1,16
Maio 2018								
SM-01	5,82	2,89	74,94	13,68	1,82	0,49	0,1	0,1
SM-02	5,59	4,37	74,93	14,25	0,47	0,28	0	0
SM-03	7,88	1,89	72,82	12,95	1,49	0,68	0,07	2,11
SM-04	7,86	2,78	72,35	12,57	1,49	0,68	0,08	1,65
SM-05	8,96	0,97	75,32	10,86	1,28	0,74	0,08	1,39

SM-06	10,21	5,13	70,11	12,2	1,16	0,51	0,04	0,62
SM-07	2,18	8,96	66,78	14,95	4,19	0,67	1	1,1
Setembro 2018								
SM-01	6,74	3,56	71,38	15,55	1,66	0,67	0,1	0,1
SM-02	4,99	3,88	70,94	17,92	0,76	0,57	0	0
SM-03	6,57	3,05	68,94	15,29	1,87	0,72	1	2,41
SM-04	6,72	3,24	70,83	14,36	1,87	0,59	0,09	1,49
SM-05	7,34	2,28	76,17	9,98	1,76	0,83	0,1	1,5
SM-06	12,14	4,89	68,25	11,6	1,1	0,61	0,07	0,73
SM-07	5,2	9,14	63,16	13,72	5,43	0,74	1	1,5

A partir da soma das partículas mais finas (silte mais argila) e de partículas mais grossas (areia), foi elaborado o gráfico abaixo demonstrado, conforme já relatado, que os pontos SM 06 e SM07 apresentam maior porcentagem de sedimento fino.

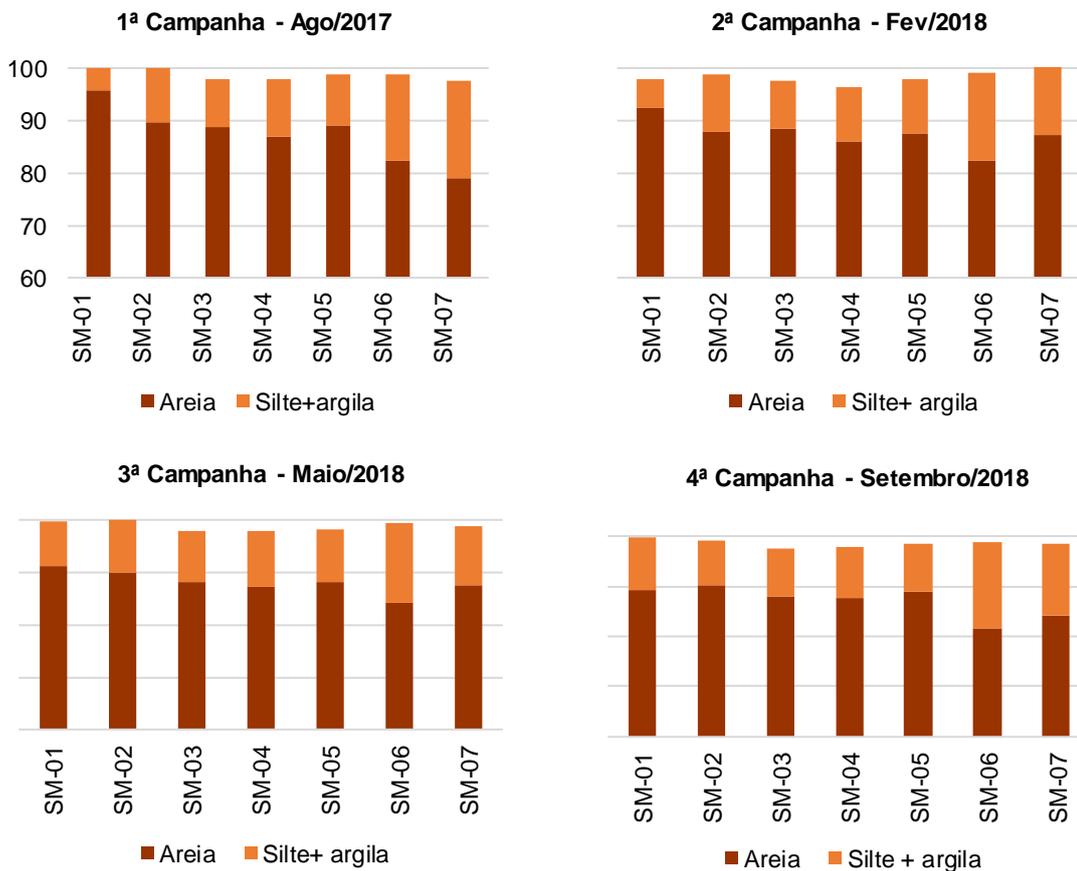


Gráfico 1: Teores de areia e silte+argila (%) no sedimento coletado ao longo do estudo

- **Parâmetros físico-químicos – sedimentos**

Potencial de Oxirredução

O potencial redox indica a proporção de substâncias oxidadas (comuns em meios aeróbios) e reduzidas (comuns em ambientes anaeróbios) de uma solução. Seus valores

podem variar conforme a escala apresentada na figura a seguir:

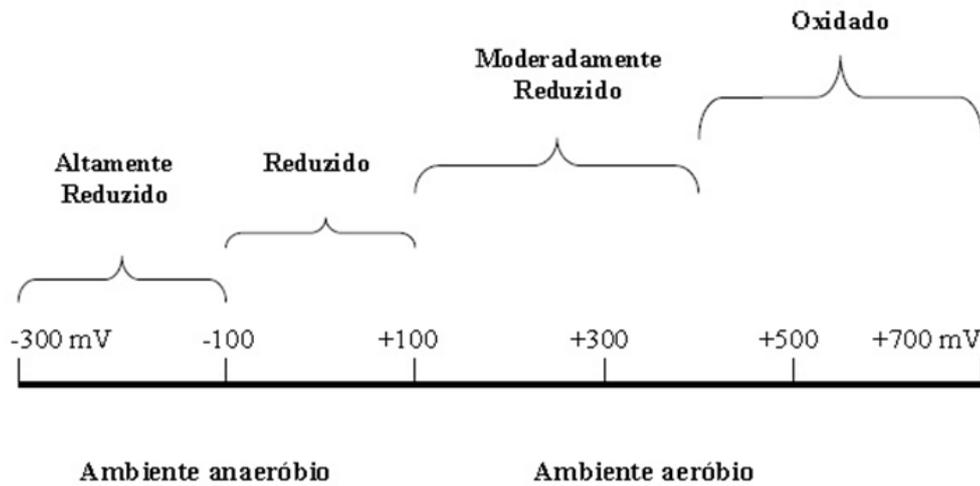


Figura 56: Escala de variação do potencial redox. Fonte: ARANA (2003).

De acordo com o Middelburg e Soetaert (2004) a interface entre água e sedimento, a estratificação e os ciclos biogeoquímicos correspondem à distribuição vertical do receptor de elétrons. Este ainda defende que os processos que são comandados por estas substâncias, são resultados de complexas interações entre os ciclos biogeoquímicos de maior redução e elementos biogênicos como C,N,O,P e Si. Os valores obtidos para as estações amostrais variaram entre -90 (SM-07) em agosto de 2017 e -155 mV (SM-05) em agosto de 2017, caracterizando-as como ambientes anaeróbios, altamente reduzidos, indicando assim sua natureza redutora. As estações de coleta apresentaram diferenças entre si ($p < 0,05$), com as menores médias em SM-07 e maiores em SM-06 e SM-05 (Figura 57).cEmbora na coluna d'água os valores obtidos tenham sido positivos, sugerindo um ambiente oxidante, nos sedimentos as concentrações negativas são interpretadas como de um ambiente oxidado. Estes valores nos sedimentos podem ser explicados devido ao limite de percolação do oxigênio em sedimentos, variando entre 1 mm (em grãos finos como lama) e alguns centímetros (em grãos mais grossos, como areia). Além deste fato a matéria orgânica é degradada por organismos heterotróficos através da respiração ou mineralização (Milddelburd e Levin, 2009) estimulando ao esgotamento nos níveis de oxigênio (Meysmanet al., 2006) que resulta em um ambiente com condições hipóxicas ou anóxicas, gerando um potencial redox negativo.

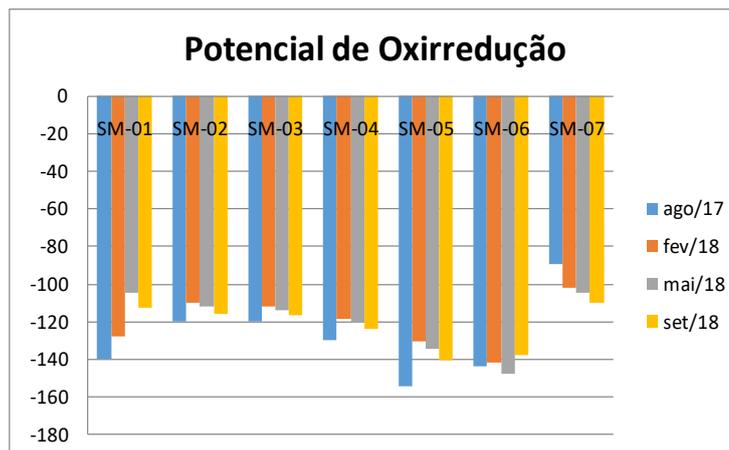


Figura 57: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Potencial de Oxirredução nas campanhas realizadas

Matéria orgânica- Sedimentos

No presente estudo os valores de COT se apresentaram entre 0,54% durante a campanha realizada em maio de 2018 no ponto SM-04 a 0,91%, em setembro de 2018 no ponto SM- 05.

Em um estudo realizado na Baía de Guanabara no estado do Rio de Janeiro, por Pereira et al., 2007, os valores de COT se apresentaram entre 0,6% e 6,5%, sabendo que se trata de uma área com um elevado nível de despejo de efluentes domésticos e industriais, além de possui uma baixa hidrodinâmica e sedimentos compostos de granulometria predominantemente fina. Já Alexandre et al., 2006, realizou um trabalho na Baía de Babintonga no estado de Santa Catarina, as concentrações de COT apresentaram variações entre 0,67 e 4,64 %, onde nos pontos com granulometria composta por partículas mais finas, encontraram-se os teores mais elevados de COT. Os valores encontrados nas Baías acima estão muito acima das concentrações do estudo atual, este fato se deve pelas condições das correntes de maré, onde apresentam-se de forma intensa e da granulometria composta por areia (sedimentos mais grosso).

Segundo Brigante e Espíndola, 2003, em áreas que apresentam concentrações baixas de teores de matéria orgânica, na possível presença de metais, indicam uma menor capacidade de complexação com os mesmos, visto que a matéria orgânica possui uma alta afinidade com os metais, o que torna os metais menos disponíveis na coluna d'água. No entanto, não se verificou correlação entre os dados de matéria orgânica e metais nos sedimentos.

Com relação aos pontos amostrais, em concordância com a granulometria encontrada, nota-se que nos meses de agosto de 2017 e fevereiro de 2018 o ponto SM 07 foi o que apresentou maiores concentrações de sedimentos finos (soma de silte mais argila), e maior porcentagem de COT, já nos meses de maio e setembro de 2018 o ponto SM 06 foi o que mais apresentou concentração de sedimentos finos, assim como percentual de COT.

Estes resultados demonstram como a matéria orgânica possui maior afinidade por sedimentos finos, explicando os valores encontrados na área de estudo (figura 58) onde observa-se a variação ao longo dos pontos e campanhas realizadas.

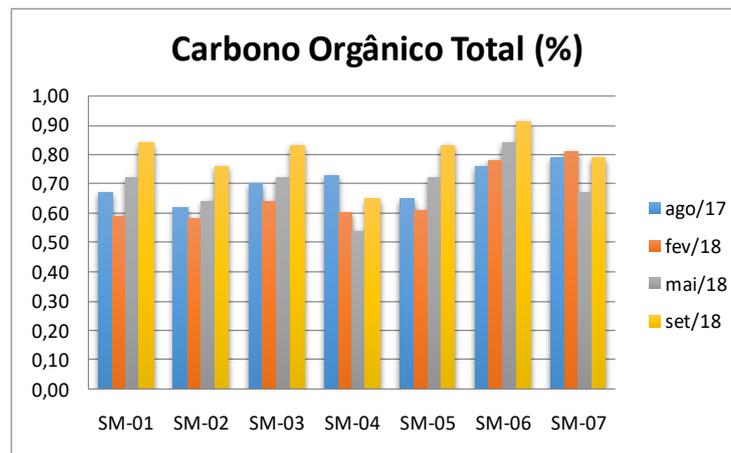


Figura 58: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de COT(%) nas campanhas realizadas

Fósforo

Os valores do nutriente fósforo encontrado ao longo do estudo (Figura 59) ficaram entre 388 mg/kg a 432 mg/kg. Os valores máximos permitidos pela legislação vigente é de 2000 (mg/kg), sendo assim, as concentrações encontradas ao longo de todo estudo, apresentaram-se dentro do permitido pela legislação. Ainda assim, observou-se diferença significativa entre as estações ($p < 0,05$), com maiores médias em SM-06 e SM-07 e menores em SM-02 e SM-05.

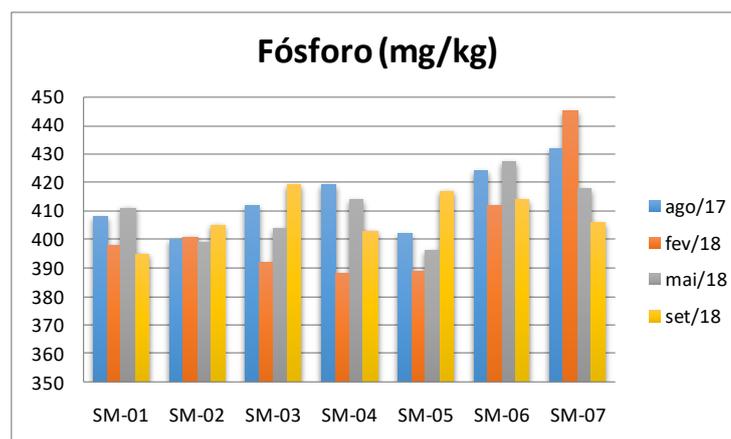


Figura 59: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Fósforo (mg/kg) nas campanhas de sedimentos

realizadas na Baía de São Marcos

Nitrogênio Kjeldahl

Os valores de Nitrogênio Kjeldahl variaram entre 43,5 mg/kg no SM 03 em fevereiro de 2018 e 81,1mg/kg, em setembro de 2018 (figura 60). As concentrações deste parâmetro não apresentou nenhum tipo de tendência em suas variações, não sendo possível verificar uma influência da sazonalidade, por exemplo. Verifica-se que com relação aos pontos amostrados, com exceção da coleta realizada em setembro de 2018, na área do Igarapé do Cujupe (SM 07) apresentou as maiores concentrações de Nitrogênio Kjeldahl, possivelmente por este ponto ter uma grande produtividade características de áreas de igarapé.

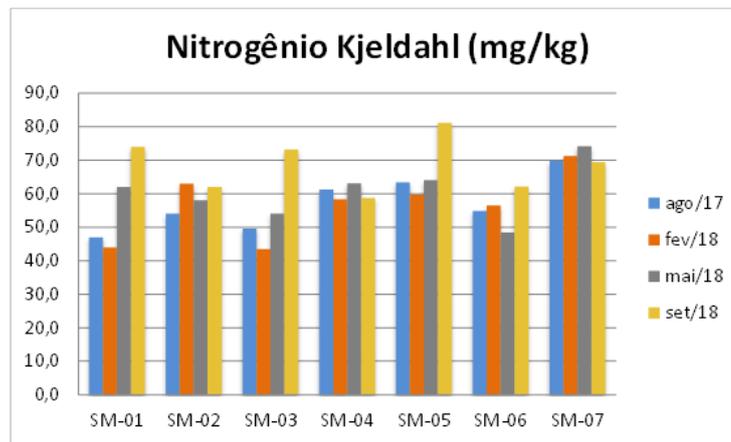


Figura 60: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Nitrogênio Kjeldahl (mg/kg) nas campanhas realizadas

Semimetal e metais – sedimentos

Arsênio

Os valores de Arsênio ficaram entre 1,12 e 1,84 mg/kg (figura 61), onde suas menores concentrações foram referentes as coletas realizadas no mês de maio de 2018 e as maiores concentrações foram encontradas durante a coleta realizada no mês de agosto de 2017. Ainda assim, não foi observada diferença significativa entre as coletas.

Em contraste, as estações de coleta apresentaram significância, com menor média para a estação SM-01, a qual diferiu de SM-03 a SM-07.

Segundo Reimann & Caritat, 1998, a mobilidade do arsênio fica limitada a ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. Este metaloide é removido com relativa facilidade da água, sendo então precipitado no sedimento. As suas principais

barreiras geoquímicas são a presença de sulfuretos, a adsorção pelos hidróxidos de ferro e pelas argilas. Sendo assim, devido ao ambiente oxidante da Baía de São Marcos, não foram encontrados valores quantificáveis deste na água, porém nos sedimentos, encontrou-se, ainda que baixas concentrações deste elemento.

Para esse metal, a Conama 454/12 limita o valor de até 19⁴ mg/kg, desta forma, nenhum dos pontos, apresentaram-se em desconformidade com a legislação.

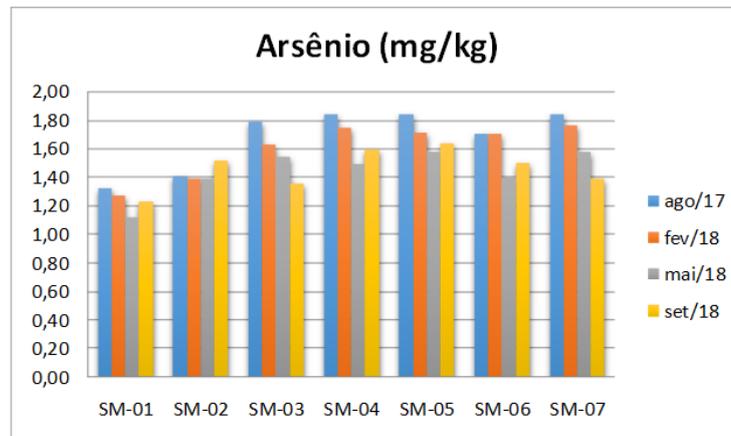


Figura 61: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Arsênio (mg/kg) nas campanhas realizadas

Cádmio

No presente estudo os valores de Cádmio encontram-se abaixo do limite de detecção.

Na Legislação Conama 454/12 o limite estabelecido para este parâmetro é de até 7,24mg/L, este valor não foi verificado em nenhum dos pontos amostrados ao longo de todas as campanhas.

Em um estudo realizado por Silva et al., 2014, assim como no presente estudo, não foram quantificados valores detectáveis de Cádmio nos sedimentos, possivelmente devido ao baixo background regional deste metal, visto que de todos foi o metal que apresentou menor valor.

Chumbo

Ao longo de todo monitoramento não foram encontrados valores elevados de chumbo nos sedimentos da Baía de São Marcos, sendo o menor valor de 0,49 (mg/kg) no ponto SM 01 na coleta de fevereiro de 2018 e o maior de 1,624 (mg/kg) no SM 07 na coleta do período seco de agosto de 2017. Inclusive, a diferente localização das estações apresentou discrepância entre as médias em SM-01 e SM-02 ($p < 0,05$), com valores mais baixos, quando comparadas às demais.

No entanto, para este metal o valor máximo permitido pela legislação vigente é de 46,72 (mg/kg), o que demonstra que os valores encontrados nesse estudo, estão bem abaixo do máximo permitido.

Em um estudo publicado por Silva et al. ,2014 quantificou-se o valor máximo de 14.5 mg/kg para este metal na Baía de São Marcos, ainda assim, bem abaixo do legislação, sem apresentar risco para a vida aquática, o que corrobora que a presente área não apresenta contaminação relacionada com o Pb.

Cobre

O cobre apresenta forte complexação pela matéria orgânica, óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argilas sendo considerado o mais imóvel dos metais pesados (Souza et al., 2015; Adriano, 1986).

No presente estudo os valores do cobre variaram entre 1,38 (mg/Kg) no ponto SM 01 em fevereiro de 2018 e 1,95 (mg/Kg) no SM 07 em agosto de 2017 (figura 62). Segundo a legislação Conama 454/12 os valores máximos de cobre devem ser de até 270 mg/Kg.

Em nenhuma das campanhas houve concentrações além do limite estabelecido. Porém nota-se que na coluna d'água, possivelmente devido à baixa concentração de matéria orgânica dos sedimentos, este elemento apresentou valores acima da legislação.

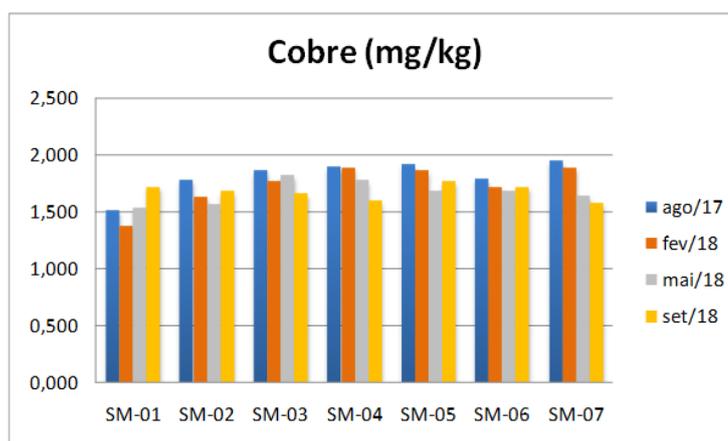


Figura 62: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Cobre (mg/kg) nas campanhas realizadas

Cromo

No presente estudo as concentrações de Cromo se apresentaram entre 1,380 (mg/kg) no ponto SM 01 no mês de fevereiro de 2018 e 1,920 (mg/kg) no SM 05 no mês de agosto de 2017. Nesse estudo o Cr apresentou comportamento similar As, com menores valores em

SM-01 e SM-02 ($p < 0,05$).

Sabendo que de forma semelhante ao Cobre, o Cromo apresenta uma forte ligação a sítios negativos de argila e matéria orgânica (Mâcedo e Morril,2008). Este elemento, quando em solos arenosos, conforme encontrados no presente estudo, apresenta maior disponibilidade e mobilidade, sendo encontrados com valores considerados elevados na coluna d'água.

Segundo o Conama 454/12 o valor máximo permitido para esse parâmetro é de até 81 (mg/kg), onde os valores encontrados ao longo de todo o estudo estão bem abaixo do máximo permitido.

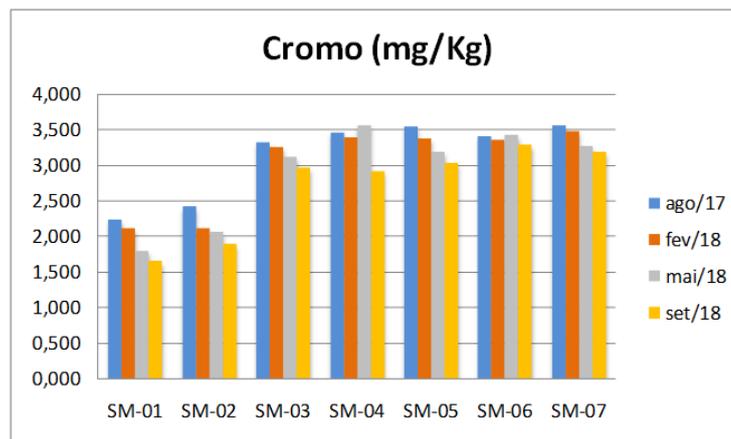


Figura 63: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Cromo(mg/kg) nas campanhas realizadas

Mercúrio

A legislação Conama 454/12 estabelece como limite para este metal, o valor de 0,34mg/kg. Os valores apresentados de Mercúrio ao longo do monitoramento dos sedimentos se apresentaram abaixo do limite de detecção (<0,010) em todos os pontos e campanhas.

As maiores concentrações de mercúrio nas amostras de solos estão diretamente relacionadas com os solos com maiores teores de matéria orgânica. Porém nota-se que tanto na água, quanto nos sedimentos, os valores ficaram abaixo do limite de detecção na área de estudo e não apresentaram diferenças entre as estações ou períodos de coleta.

Níquel

Segundo a Legislação Conama 454/12 os valores máximos de Níquel em material dragado, devem ser de até 20,9²mg/kg. Ao longo de toda campanha, não foram observados

valores acima da referência, onde suas concentrações ficaram entre 1,38mg/kg encontrado no ponto SM 03 em maio de 2018 e 1,84mg/kg no SM 05 no mesmo período. Essas foram as duas estações que apresentaram diferenças entre si, sendo SM-03 com menor média e SM-05 com os maiores valores.

O pH apresenta forte influência nos metais pesados, onde em pH altos a concentração de alguns elementos traços, como o níquel, por exemplo, apresentam valores muito baixos. Na Baía de São Marcos, devido a influência da entrada de água oceânica, a média encontrada é de 8,22, o que pode influenciar diretamente no elemento analisado.

Cada elemento possui afinidade com uma matriz ligante distinta, neste estudo observa-se que alguns metais, assim como níquel, não estão quantificáveis na água devido ao seu baixo valor, porém são encontradas concentrações (ainda que baixas) nos sedimentos. Esse fato é possivelmente justificado devido a estes apresentarem afinidade com hidróxidos de ferro e manganês.

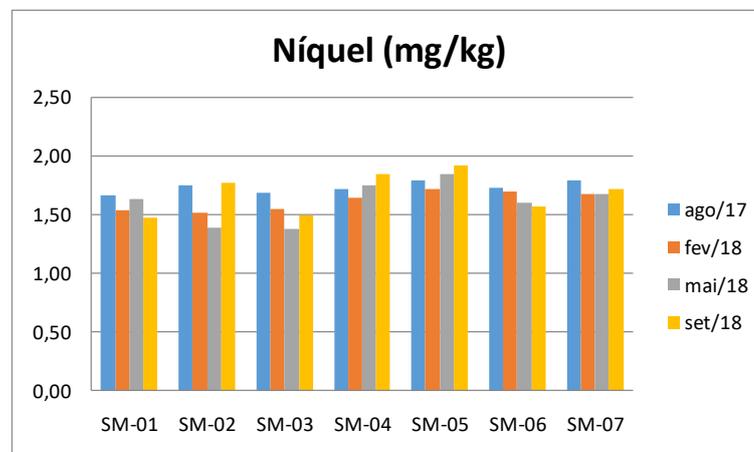


Figura 64: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Níquel(mg/kg) nas campanhas realizadas

Zinco

As concentrações de Zinco encontradas no presente estudo ao longo de todos os pontos e campanhas ficaram entre 2,17 mg/kg no SM 02 em maio de 2018 e 3,92 no SM 07 em agosto de 2017. Esse metal apresentou comportamento similar ao As e Cr, com menores valores em SM-01 e SM-02 ($p < 0,05$), diferente das demais.

Visto que para Conama, valores de até 150² não apresentam desconformidade, os sedimentos coletados encontram-se com as concentrações de Zinco, bem abaixo do limite permitido.

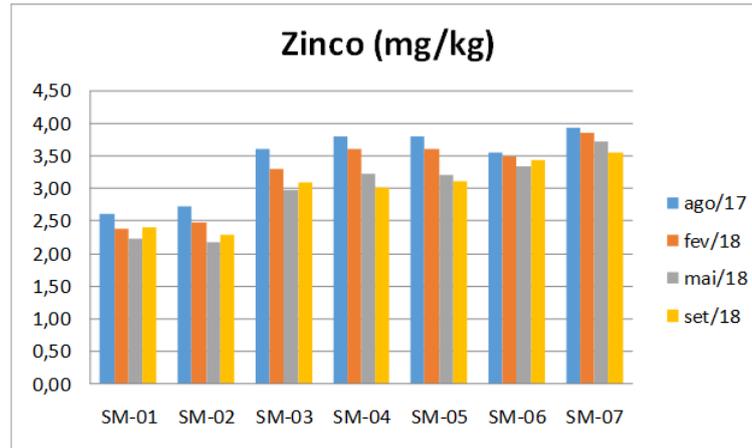


Figura 65: Gráfico comparativo com os resultados obtidos de Zinco(mg/kg) nas campanhas realizadas

6.4 Correlação de variáveis

A correlação de Pearson (r) mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas. É um índice adimensional com valores situados entre -1,0 e 1,0 inclusive, que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados e a correlação de Spearman. O coeficiente de correlação de postos de Spearman, denominado pela letra grega ρ (rho), é uma medida de correlação não-paramétrica. Ao contrário do coeficiente de correlação de Pearson não requer a suposição que a relação entre as variáveis é linear, nem requer que as variáveis sejam quantitativas; pode ser usado para as variáveis medidas no nível ordinal.

Após listadas as variáveis na água (parâmetros, metais e nutrientes), poucas foram as que apresentaram correlação significativa. Em sua grande maioria somente entre os metais ou entre os próprios parâmetros físico-químicos. Pode-se citar Mn x Zn (0,92), Mn x Cr (0,86), Mn x Cu (0,82), Cu x Cr (0,81) e salinidade x condutividade (0,92).

Entre a concentração de metais nos sedimentos e os nutrientes analisados, não foi verificada correlação. Porém, similar ao ocorrido nas análises de dados da água, entre os metais notou-se correlação alta e positiva entre Zn e As (0,81), Zn e Cr (0,89) e Cu e As (0,82). Este resultado demonstra que estes metais apresentam a mesma origem, visto que não apresentam correlação positiva com nenhum fator físico químico, granulometria ou matéria orgânica, possivelmente pela geologia da área ou através de ações antrópicas como o despejo de efluentes ou a própria atividade portuária que pode estar causando o aumento desses elementos.

6.5 Índice de Geoacumulação

Para realização do Índice de Geoacumulação, visto que foram trabalhadas as partes potencialmente biodisponíveis dos metais nos sedimento, se fez necessário somar o resultado obtido em cada um destes com o valor do folhelho padrão de Turekian e Wedepohl, 1961.

Através das concentrações dos metais obtidos nos 7 pontos amostrais da área de estudo, realizou-se o índice de geoacumulação, a partir deste, verificamos que todos encontram-se dentro do nível de classificação ≤ 0 , ou seja, praticamente não contaminado, este veio corroborar que no local de estudo, os sedimentos, possivelmente em virtude da questão da granulometria que possui predominância de sedimentos mais grossos, não encontram-se contaminados por metais pesados.

Além disso, não foram observadas variações significativas entre os metais encontrados ao longo das campanhas.

A seguir são apresentadas as tabelas mensais com os resultados do Igeo:

Tabela 8: Média do Índice de Geoacumulação dos metais: Zn,Cu,Ni,Cr,Pb e As durante todas as campanhas

GEOACUMULAÇÃO											
(TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961)											
Zn (95)	Cu (45)	Ni (68)	Cr (90)	Pb (20)	As (13)						
SM 01	0,62	PONTO 1	0,63	PONTO 1	0,62	PONTO 1	0,62	PONTO 1	0,63	PONTO 1	0,72
SM 02	0,62	PONTO 2	0,64	PONTO 2	0,62	PONTO 2	0,62	PONTO 2	0,63	PONTO 2	0,74
SM 03	0,63	PONTO 3	0,64	PONTO 3	0,62	PONTO 3	0,63	PONTO 3	0,69	PONTO 3	0,75
SM 04	0,64	PONTO 4	0,64	PONTO 4	0,62	PONTO 4	0,64	PONTO 4	0,70	PONTO 4	0,76
SM 05	0,64	PONTO 5	0,64	PONTO 5	0,62	PONTO 5	0,64	PONTO 5	0,70	PONTO 5	0,76
SM 06	0,64	PONTO 6	0,64	PONTO 6	0,62	PONTO 6	0,62	PONTO 6	0,69	PONTO 6	0,75
SM 07	0,63	PONTO 7	0,64	PONTO 7	0,61	PONTO 7	0,64	PONTO 7	0,69	PONTO 7	0,76

7. CONCLUSÃO

O ambiente estudado foi caracterizado na presente pesquisa como uma área de alto hidrodinamismo, com importante influência das águas oceânicas, que promovem a oxigenação e altos valores de pH da água.

As águas estuarinas de São Marco apresentaram fortes variações físico-químicas entre as campanhas, sugerindo significativa influência climatológica sobre a química da água.

O Nutriente Fósforo Total apresentou altas concentrações em todos os meses e

pontos amostrados o que pode ser por influência dos efluentes domésticos na área de entorno do estuário. Já com relação aos metais, o Cromo, Cobre, Zinco e Manganês também apresentaram concentrações acima da legislação vigente na água, já nos sedimentos todos se apresentaram em baixas concentrações comprovando a natureza extremamente dinâmica do ambiente.

Os elementos Níquel e Arsênio não apresentaram valores quantificáveis na água, porém, apesar de em baixas concentrações, estes foram encontrados nos sedimentos, possivelmente devido às características físico-químicas do ambiente, visto que estes, quando em

Este aspecto foi confirmado pelo grão arenoso encontrado nas amostras de sedimento coletadas, reforçando a importância das correntes no local de estudo.

Devido a complexidade e importância da Baía de São Marcos conclui-se que se faz necessário outros estudos que possam corroborar com os resultados obtidos no presente trabalho.

8. REFERÊNCIAS

- AMARAL, C. Z.; NONATO, E. F. **Annelida Polychaeta Características Glossario e Chaves para Famílias e Gêneros da Costa Brasileira.pdf**. 1º ed. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- AMARAL, C. Z.; NONATO, E. F. **Anelídeos Poliquetos da Costa Brasileira Características e chave para famílias**. 1ª ed. Campinas: Editora Unicamp, 2006.
- ATTRILL, M. J. **A testable linear model for diversity trends in estuaries** *Journal of Animal Ecology*. [s.l: s.n.].
- BARROS, F. et al. Subtidal benthic macroinfaunal assemblages in tropical estuaries: Generality amongst highly variable gradients. **Marine Environmental Research**, v. 81, p. 43–52, 2012.
- BEAUCHARD, O. et al. Spatiotemporal bioturbation patterns in a tidal freshwater marsh. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 96, p. 159–169, 2012.
- BERNARDINO, A. F. et al. Benthic estuarine communities in Brazil: moving forward to long term studies to assess climate change impacts. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, p. 81–96, 2016.
- BEST, M. A.; WITHER, A. W.; COATES, S. Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the Water Framework Directive. **Marine Pollution Bulletin**, v. 55, n. 1–6, p. 53–64, 2007.
- BORGES, A. V.; GYPENS, N. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than to ocean acidification. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 1, p. 346–353, 2010.
- BRAUKO, K. M. et al. Spatial variability of three benthic indices for marine quality assessment in a subtropical estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 454–460, 2015.
- BREMNER, J. Species ' traits and ecological functioning in marine conservation and management. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 366, n. 1–2, p. 37–47, 2008.
- BROWN, C. A.; SHARP, D.; MOCHON COLLURA, T. C. Effect of climate change on water temperature and attainment of water temperature criteria in the Yaquina Estuary, Oregon (USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 169, p. 136–146, 2016.

- CLELAND, J. World Population Growth; Past, Present and Future. **Environmental and Resource Economics**, v. 55, n. 4, p. 543–554, 2013.
- COLLING, L. A. **Influência dos fatores abióticos na variabilidade espaço-temporal dos macroinvertebrados bentônicos em uma enseada rasa estuarina da Lagoa dos Patos, RS - Brasil**. [s.l.] Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2007.
- COUTINHO, M. S.; BERNARDINO, A. F. Spatial and seasonal changes in benthic macrofauna from two dissipative sandy beaches in eastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 65, n. 4, p. 666–677, 2017.
- CRAIN, C. M.; BERTNESS, M. D. Ecosystem engineering across environmental gradients: implications for conservation and management. **BioScience**, v. 56, n. 3, p. 1–12, 2006.
- DAHLGREN, R.; NIEUWENHUYSE, E. VAN; LITTON, G. Transparency tube provides reliable water-quality measurements. **California Agriculture**, v. 58, n. 3, p. 149–153, 2004.
- DAUVIN, J. C. et al. Does the hydrodynamic, morphometric and sedimentary environment explain the structure of soft-bottom benthic assemblages in the Eastern Bay of Seine (English Channel)? **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 189, p. 156–172, 2017.
- DELEFOSSE, M.; KRISTENSEN, E. Burial of *Zostera marina* seeds in sediment inhabited by three polychaetes: Laboratory and field studies. **Journal of Sea Research**, v. 71, p. 41–49, 2012.
- DITTMANN, S. Benthic fauna in tropical tidal flats – a comparative perspective. **Wetlands Ecology and Management**, v. 10, p. 189–195, 2002.
- DUARTE, C. M. et al. Is Ocean Acidification an Open-Ocean Syndrome? Understanding Anthropogenic Impacts on Seawater pH. **Estuaries and Coasts**, v. 36, n. 2, p. 221–236, 2013.
- EGRES, A. G. et al. Functional response of tropical estuarine benthic assemblages to perturbation by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Ecological Indicators**, v. 96, p. 229–240, 2019.
- ESTADES, N. P. o Litoral do Paraná: entre a riqueza natural e a pobreza social. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 8, p. 25–41, 2003.
- FERNANDES, A. C. M. **Macroinvertebrados bentônicos como indicadores biológicos de qualidade da água: proposta para elaboração de um índice de integridade biológica**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2007.
- FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, n. 1, p. 3–26, 1957.
- GAMITO, S.; FURTADO, R. Feeding diversity in macroinvertebrate communities: A contribution to estimate the ecological status in shallow waters.pdf. **Ecological Indicators**, v.

9, p. 1009–1019, 2009.

GARCÍA-ONETTI, J.; SCHERER, M. E. G.; BARRAGÁN, J. M. Integrated and ecosystemic approaches for bridging the gap between environmental management and port management. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 615–624, 2018.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. **Porto de Paranaguá tem movimentação mensal histórica.** Disponível em:

<<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=102773&tit=Porto-de-Paranagua-tem-movimentacao-mensal-historica>>. Acesso em: 21 out. 2019.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of Seawater Analysis**. Third ed. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 1999. v. 53

HAGENS, M. et al. Biogeochemical context impacts seawater pH changes resulting from atmospheric sulfur and nitrogen deposition. **Geophysical Research Letters**, v. 41, p. 935–941, 2014.

HOLME, N. A.; MCINTYRE, A. D. **Methods for the Study of Marine Benthos**. Second ed. London: Blackwell Scientific Publications, 1984.

HOOPER, A. D. U. et al. Effects of Biodiversity on Ecosystem Functioning: A Consensus of Current Knowledge. **Ecological Monographs**, v. 75, n. 1, p. 3–35, 2005.

KRISTENSEN, E. et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 201–219, 2008.

KRISTENSEN, E. et al. Influence of benthic macrofauna community shifts on ecosystem functioning in shallow estuaries. **Frontiers in Marine Science**, v. 1, n. SEP, p. 1–14, 2014.

KRUG, L. A.; LEÃO, C.; AMARAL, S. Dinâmica espaço-temporal de manguezais no Complexo Estuarino de Paranaguá e relação entre decréscimo de áreas de manguezal e dados sócio-econômicos da região urbana do município de Paranaguá – Paraná. **Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, p. 2753–2760, 2007.

LAMOUR, M. R.; SOARES, C. R.; CARRILHO, J. C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo estuarino de Paranaguá-PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 55, p. 77–82, 2004.

LANA, P. C. Macrofauna bêntica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá. **Nerítica**, v. 1, n. 3, p. 79–89, 1986.

LANA, P. C. et al. The Subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. [s.l.: s.n.]. v. 144p. 131–145.

LITTLE, S.; WOOD, P. J.; ELLIOTT, M. Quantifying salinity-induced changes on estuarine

- benthic fauna : The potential implications of climate change. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 198, p. 610–625, 2017.
- LLANOS, E. N. et al. A shift of ecosystem engineers during the succession of an intertidal benthic community associated with natural and anthropogenic disturbances. **Regional Studies in Marine Science**, v. 31, p. 1–7, 2019.
- MARIANO, D. L. S.; BARROS, F. Intertidal benthic macrofaunal assemblages: changes in structure along entire tropical estuarine salinity gradients. **Jornal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 95, n. 1, p. 5–15, 2015.
- MARONE, E. et al. Medições de Correntes e Curva Vazão-Maré na baía de Paranaguá, PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 60–61, p. 55–64, 2007.
- MEDEIROS, C. R. F. et al. Environmental drivers of the benthic macroinvertebrates community in a hypersaline estuary (Northeastern Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 28, n. 0, 2016.
- MELLO, Y. R. DE; LOPES, F. C. A.; FELTRIM, W. F. Características climáticas e análise rítmica aplicada a episódios extremos de precipitação e temperatura no município de Paranaguá, PR. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 20, 2017.
- MOLA, H. R. A.; ABDEL GAWAD, S. S. Spatio-temporal variations of macrobenthic fauna in Lake Nasser khors, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 40, n. 4, p. 415–423, 2014.
- MORAIS, G. C. et al. Macrobenthic functional trait diversity at multiple scales along a subtropical estuarine gradient. **Marine Ecology Progress Series**, v. 624, p. 23–37, 2019.
- MORAIS, G. C.; CAMARGO, M. G.; LANA, P. Intertidal assemblage variation across a subtropical estuarine gradient: How good conceptual and empirical models are? **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 170, p. 91–101, 2016.
- NETTO, S. A.; LANA, C. Effects of sediment disturbance on the structure of benthic fauna in a subtropical tidal creek of southeastern Brazil. **Marine Ecology Progress Series**, v. 106, n. May 2014, p. 239–247, 1994.
- NI, D.; ZHANG, Z.; LIU, X. Benthic ecological quality assessment of the Bohai Sea, China using marine biotic indices. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, n. March, p. 457–464, 2019.
- NICHOLLS, R. J. et al. Coastal systems and low-lying areas. In: PARRY, M. L. et al. (Eds.). **Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. 1st. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007. p. 315–356.
- NOERNBERG, M. A. et al. Determinação da sensibilidade do litoral paranaense à

- contaminação por óleo. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 12, n. 2, p. 49–59, 2008.
- NWANKWO, D. I. The microalgae: our indispensable allies in aquatic monitoring and biodiversity sustainability. **University of Lagos Press**, p. 1–44, 2004.
- OURIVES, T. M.; RIZZO, A. E.; BOCHS, G. Composition and spatial distribution of the benthic macrofauna in the Cachoeira River estuary , Ilhéus , Bahia , Brazil. **Revista de Biología Marina y Oceanografía**, v. 46, n. 1, p. 17–25, 2011.
- PEARSON, T. H.; ROSENBERG, R. Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. **Oceanography and Marine Biology: An Annual Review**, v. 16, n. January, p. 229–331, 1978.
- PILÓ, D. et al. Temporal variability of biodiversity patterns and trophic structure of estuarine macrobenthic assemblages along a gradient of metal contamination. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 167, p. 286–299, 2015.
- PIRES-VANIN, A. M. S.; MUNIZ, P.; DE LÉO, F. C. Benthic macrofauna structure in the northeast area of todos os santos bay, bahia state, Brazil: Patterns of spatial and seasonal distribution. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 59, n. 1, p. 27–42, 2011.
- RODRIGUES, A. M. et al. Spatial patterns of benthic macroinvertebrates in intertidal areas of a Southern European estuary : the Tagus , Portugal. **Hydrobiologia**, v. 555, p. 99–113, 2006.
- SALVADOR, B.; BERSANO, J. G. F. Zooplankton variability in the subtropical estuarine system of Paranaguá Bay, Brazil, in 2012 and 2013. **Estuarine , Coastal and Shelf Science**, v. 199, p. 1–13, 2017.
- SASEKUMAR, A. . Distribution of Macrofauna on a Malayan Mangrove Shore. **Journal of Animal Ecology**, v. 43, n. 1, p. 51–69, 1974.
- SNELGROVE, P. V. R.; BUTMAN, C. A. Animal Sediment Relationships Revisited – Cause Versus Effect. **Oceanography and marine biology**, v. 32, n. January, p. 111–177, 1994.
- SOUZA, F. M. et al. Complex spatial and temporal variation of subtropical benthic macrofauna under sewage impact. **Marine Environmental Research**, v. 116, p. 61–70, 2016.
- SUNDBY, B. et al. Redox chemistry in the root zone of a salt marsh sediment in the Tagus Estuary, Portugal. **Aquatic Geochemistry**, v. 9, n. 3, p. 257–271, 2003.
- TONETTI, E. L.; NUCCI, J. C.; VALASKI, S. Espaços livres na área urbana de Paranaguá (Paraná, Brasil). **Soc. Bras. de Arborização Urbana**, v. 7, n. 2, p. 37–50, 2012.
- TURNER, S. J. et al. Bedload and water-column transport and colonization processes by post-settlement benthic macrofauna: Does infaunal density matter? **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 216, n. 1–2, p. 51–75, 1997.
- UNCLES, R. J.; MITCHELL, S. B. **Estuarine and Coastal Hydrography and Sediment**

Transport. [s.l: s.n.].

VAN HOEY, G. et al. Methodological elements for optimising the spatial monitoring design to support regional benthic ecosystem assessments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 7, 2019.

WAL, D. VAN DER et al. Hydrodynamic conditioning of diversity and functional traits in subtidal estuarine macrozoobenthic communities. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 197, p. 80–92, 2017.

WARWICK, R.; UNCLES, R. Distribution of Benthic Macrofauna Associations in the Bristol Channel in Relation to Tidal Stress. **Marine Ecology Progress Series**, v. 3, n. January 1980, p. 97–103, 1980.

WETZEL, M. A. et al. The ecological quality status of the Elbe estuary . A comparative approach on different benthic biotic indices applied to a highly modified estuary. **Ecological Indicators**, v. 19, n. 2012, p. 118–129, 2012.

WILDSMITH, M. D. et al. Benthic macroinvertebrates as indicators of environmental deterioration in a large microtidal estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 3, p. 525–538, 2011.

YSEBAERT, T. et al. Benthic variability in intertidal soft-sediments in the mesohaline part of the Schelde estuary. **Hydrobiologia**, v. 540, n. 1–3, p. 197–216, 2005.

ANEXOS

Tabela 9- Concentrações máximas, mínimas ou médias de elementos metálicos traços (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Cu,) e As (mg Kg⁻¹) em sedimentos da Baía de São Marcos e outras baías costeiras.

Local:	Pb (mg/kg) Min-Max		As (mg/kg) Min-Max		Cd (mg/kg) Min-Max		Zn (mg/kg) Min-Max		Cr (mg/kg) Min-Max		Cu (mg/kg) Min-Max		Ni (mg/kg) Min-Max	
	Baía de São Marcos (presente estudo)	0,49	1,712	1,12	1,84	<0,15		2,17	3,92	1,651	3,56	1,38	1,95	1,38
Baía da Ribeira- Angra dos Reis ^a	0,02	0,14	Na		<0,002		-0,26	164	Na		0,03	0,23	<0,05	0,36
Baía de Todos os Santos ^b	0,16	107	Na		0,003	5,56	0,44	332	Na		0,1	429	Na	
Baía de Camamu ^c	1,02	19,2	Na		Na		Na		1,75	15,9	0,32	5,65	1,21	9,64
Baía de Sepetiba ^d	6,5	85,7	Na		0,5	8,7	18,1	795	23,9	121	2,1	166	Na	
Baía de Guanabara ^e	3,6	110	Na		0,02	2,6	78	707	3,5	480	2,4	300	Na	
Baía de São Marcos (2009) ^f	Na		Na		<0,09	6,50	0,12	42,7	Na		Na		Na	
Baía de NhaTrang ^g	18,9	55,2	4,9	15,2	0,04	0,1	19,8	85,6	40,5	61,5	22,5	36,8	27,6	33,1
Baía de Jinzhou ^h	30,0	150	9,00	27,0	0,70	230	120	1800	Na		20	120	Na	
Média mundial ⁱ (Solo)	19		7				95				33		52	

Chiappetta *et al.*. 2016;^a CRA, 2004^b;Migues, 2013 ^c ;Lacerda *et al.*. (1987) and Marins *et al.*. (1998)^d; de Luca Rebello *et al.*. (1986)^e;Souza (2009)^f;Koukina *et al.*,(2016)^g; Wu *et al.*, 2016^h;Turekian e Wedepohl (1961) e Jonasson e Boyle (1979)ⁱ

ago/17	7,80	7,75	7,72	7,70	8,60	8,50	7,97	7,94	8,28	8,30	6,98	7,00	7,86	7,85	7,85	7,80	7,93	7,90	6,95	6,90
fev/18	7,85	7,36	7,84	7,60	7,72	7,14	6,74	6,53	8,40	8,31	7,63	7,55	7,58	7,50	7,92	7,71	7,76	7,65	7,70	7,61
mai/18	7,97	8,47	7,55	7,38	7,54	7,51	8,30	7,26	7,04	6,51	7,03	6,77	7,06	7,57	6,71	6,44	7,23	7,21	7,56	6,22
set/18	7,49	7,71	7,48	7,54	7,10	7,71	7,23	7,33	6,30	6,65	8,42	7,66	6,85	6,75	7,23	7,19	7,18	7,11	-	-

Salinidade (‰)

Campanh a	Preamar														Baixamar					
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	32,0	31,7	31,6	31,7	31,3	31,3	30,3	30,2	30,6	30,7	32,8	29,7	26,3	26,6	30,9	30,9	31,1	31,1	30,2	30,3
	4	5	8	3	0	0	5	5	5	8	3	6	3	3	0	3	7	8	9	5
fev/18	35,9	36,6	35,9	35,8	34,2	34,4	33,3	33,2	34,5	34,0	36,0	31,3	33,5	33,7	33,5	35,7	36,8	35,8	34,2	35,2
	5	0	0	5	5	5	0	5	5	0	5	0	5	0	5	0	0	0	0	0
mai/18	29,0	29,4	22,3	23,2	24,1	21,8	21,8	21,8	21,8	22,0	24,9	25,2	17,5	18,2	21,7	21,8	22,2	22,4	21,1	20,9
	0	5	0	5	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5	5	5	5	4	0	
set/18	31,2	31,7	30,4	30,8	30,0	30,6	30,4	30,5	30,2	30,3	33,1	33,1	29,0	28,5	30,3	30,5	31,2	31,2	31,0	31,2
	0	5	9	5	5	5	5	3	5	0	0	5	0	0	3	5	3	7	5	1

Condutividade (µS/cm)

Campanh a	Preamar														Baixamar					
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	48,8	48,4	48,4	48,4	47,7	47,8	46,3	46,4	46,9	47,1	49,8	47,2	40,8	41,4	48,4	47,0	47,5	47,7	46,5	46,8
	4	6	5	7	5	1	8	0	3	0	8	9	7	3	5	5	3	3	2	4
fev/18	54,0	54,3	54,2	54,2	52,7	52,3	50,3	51,1	51,3	50,6	54,4	54,7	51,0	51,0	53,2	53,9	52,8	54,1	52,5	53,2
	5	0	5	5	5	5	0	0	5	5	5	5	5	0	0	5	5	0	0	5
mai/18	41,0	41,1	36,7	37,1	34,0	34,8	34,7	34,9	35,9	35,0	39,5	39,4	28,4	29,5	34,6	35,7	41,3	42,2	33,7	33,8
	0	0	5	5	5	0	0	0	5	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5
set/18	36,8	39,3	45,5	45,6	44,0	47,0	44,0	45,7	46,0	46,6	50,0	50,0	44,0	43,5	45,6	46,3	43,3	44,5	43,1	43,6
	0	5	0	5	5	0	0	5	5	5	4	5	0	0	5	0	0	5	0	5

Potencial Redox

Campanh a	Preamar														Baixamar					
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	229	239	226	233	230	236	232	235	233	234	236	237	227	228	230	237	238	240	238	240
fev/18	179	193	152	125	197	208	198	201	232	237	161	190	193	208	212	226	216	228	245	239

mai/18	214	215	219	212	179	204	224	210	213	222	215	222	205	217	225	217	202	217	205	206
set/18	227	237	221	225	212	221	199	196	184	196	240	240	205	218	203	220	210	215	199	195

Tabela 11- Concentração do nutriente fósforo (mg/L) na Baía de São Marcos - Preamar e Baixamar

Campanha	Fósforo (mg/L)																			
	Preamar							Baixamar												
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	20,3	26,4	18,7	25,2	18,1	24,8	19,3	25,6	19,8	25,9	17,5	24,1	19,8	25,9	18,4	24,6	17,7	24,2	19,0	25,1
fev/18	22,5	15,9	25,0	17,3	25,3	19,2	21,3	13,0	20,5	24,0	18,3	14,6	16,0	12,3	23,7	15,5	21,2	15,8	19,2	11,0
mai/18	21,5	14,9	19,2	14,1	20,3	14,9	20,1	10,5	18,9	15,3	18,2	12,7	14,9	9,3	18,5	13,8	19,9	12,9	19,0	10,0
set/18	23,1	16,0	26,8	19,5	24,4	18,0	23,4	14,5	21,0	24,6	23,1	20,0	25,3	22,5	25,5	17,2	25,8	19,3	25,8	20,2

Tabela 12-Concentração dos metais e semimetal na Baía de São Marcos- Preamar e Baixamar

Campanha	Arsênio (mg/L)																				
	Preamar							Baixamar													
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04		
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	
ago/17	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
fev/18	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
mai/18	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
set/18	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

Zinco (mg/L)

Campanha	Preamar							Baixamar			
	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-02	SM-03	SM-04	

ha	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	2,71	3,36	2,58	3,24	2,52	3,17	2,62	3,28	2,67	3,31	2,44	3,11	2,65	3,33	2,52	3,20	2,46	3,13	2,57	3,24
fev/18	1,44	1,90	0,03	0,08	2,20	3,00	1,44	1,70	1,55	1,90	1,46	1,71	0,99	1,10	1,30	1,69	1,40	1,70	1,38	1,65
mai/18	1,39	1,85	0,58	0,58	1,80	2,76	1,35	1,61	1,50	1,83	1,36	1,65	0,92	0,97	1,27	1,62	1,29	1,60	1,30	1,58
set/18	1,50	2,01	0,07	0,13	2,05	2,90	1,52	1,80	1,60	1,99	1,54	1,80	1,21	1,36	1,36	1,82	1,53	1,81	1,45	1,69

Cobre (mg/L)

Campanha	Preamar														Baixamar					
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	3,03	3,95	2,84	3,73	2,78	3,67	2,91	3,77	2,95	3,82	2,72	3,62	2,97	3,83	2,80	3,67	2,74	3,63	2,86	3,72
fev/18	0,83	0,95	0,40	2,94	1,77	2,57	1,62	1,63	1,63	2,28	1,22	2,33	1,08	0,20	0,77	3,11	0,80	0,91	1,47	1,48
mai/18	0,88	0,75	2,12	0,34	1,73	2,29	1,54	0,58	1,58	2,09	1,15	2,02	0,96	0,00	2,99	0,72	0,76	0,85	1,40	0,00
set/18	0,91	0,99	0,46	2,99	1,65	2,44	1,69	1,74	1,70	2,35	1,40	2,45	1,20	0,40	0,82	3,25	0,90	1,02	1,55	1,60

Cromo (mg/L)

Campanha	Preamar														Baixamar					
	SM-01		SM-02		SM-03		SM-04		SM-05		SM-06		SM-07		SM-02		SM-03		SM-04	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
ago/17	1,13	1,36	0,95	1,19	0,90	1,12	1,02	1,24	1,07	1,29	0,81	1,06	1,08	1,31	0,91	1,13	0,84	1,09	0,99	1,20
fev/18	0,57	0,70	0,81	0,96	0,85	1,00	0,60	0,73	0,70	0,86	0,54	0,70	0,39	0,47	0,75	0,82	0,66	0,79	0,46	0,60
mai/18	0,50	0,66	0,77	0,92	0,82	0,93	0,54	0,69	0,67	0,83	0,49	0,66	0,35	0,44	0,70	0,74	0,61	0,75	0,41	0,56
set/18	0,62	0,73	0,86	1,00	0,75	0,90	0,65	0,77	0,80	0,94	0,62	0,76	0,60	0,69	0,80	0,87	0,71	0,84	0,57	0,64

Ferro (mg/L)

fev/18	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,004 4	<0,00 4															
mai/18	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,004 4	<0,00 4															
set/18	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,00 4	<0,004 4	<0,00 4															

Tabela 13-Dados de nutrientes nos sedimentos ao longo de todo monitoramento

		Nitrogênio Kjeldahl (mg/kg)						
Campanha		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
	ago/17	47,0	54,0	49,6	61,2	63,4	54,8	69,8
	fev/18	44,0	63,0	43,5	58,3	59,7	56,5	71,2
	mai/18	62,0	58,0	54,1	63,1	64,1	48,4	74,2
	set/18	74,0	62,0	73,2	58,7	81,1	62,1	69,4
		COT (%)						
Campanha		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
	ago/17	0,67	0,62	0,70	0,73	0,65	0,76	0,79
	fev/18	0,59	0,58	0,64	0,60	0,61	0,78	0,81
	mai/18	0,72	0,64	0,72	0,54	0,72	0,84	0,67
	set/18	0,84	0,76	0,83	0,65	0,83	0,91	0,79

Tabela 14-Dados físico-químicos nos sedimentos ao longo de todo monitoramento nos sedimentos

Campanha	Potencial Redox (mV)						
	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	-140	-120	-120	-130	-155	-144	-90
fev/18	-128	-110	-112	-119	-131	-142	-102
mai/18	-105	-112	-114	-121	-135	-148	-105
set/18	-113	-116	-117	-124	-141	-138	-110

Tabela 15-Dados dos metais e semimetais ao longo de todo monitoramento nos sedimentos

Campanha	Cádmio (mg/kg)						
	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
fev/18	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
mai/18	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
set/18	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15

Campanha	Chumbo (mg/kg)						
	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	0,570	0,640	1,563	1,611	1,604	1,592	1,624
fev/18	0,490	0,680	1,549	1,596	1,598	1,588	1,598
mai/18	0,630	0,490	1,623	1,614	1,631	1,496	1,477

set/18	0,590	0,520	1,458	1,712	1,582	1,532	1,511
Cobre (mg/kg)							
Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	1,510	1,780	1,860	1,894	1,920	1,790	1,950
fev/18	1,380	1,630	1,770	1,881	1,860	1,720	1,890
mai/18	1,540	1,570	1,820	1,775	1,680	1,680	1,640
set/18	1,720	1,680	1,660	1,597	1,770	1,720	1,580
Cromo (mg/kg)							
Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	2,239	2,414	3,320	3,460	3,550	3,410	3,560
fev/18	2,114	2,112	3,260	3,390	3,380	3,350	3,480
mai/18	1,802	2,063	3,120	3,560	3,190	3,420	3,270
set/18	1,651	1,894	2,970	2,920	3,030	3,280	3,190
Níquel (mg/kg)							
Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	1,66	1,75	1,68	1,72	1,79	1,73	1,79
fev/18	1,54	1,52	1,55	1,64	1,72	1,69	1,67
mai/18	1,63	1,39	1,38	1,75	1,84	1,60	1,67
set/18	1,47	1,77	1,49	1,84	1,92	1,57	1,72

Zinco (mg/kg)

Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	2,62	2,73	3,60	3,80	3,80	3,55	3,92
fev/18	2,39	2,48	3,30	3,60	3,60	3,48	3,85
mai/18	2,24	2,17	2,98	3,23	3,20	3,33	3,72
set/18	2,41	2,29	3,09	3,02	3,11	3,44	3,54

Arsênio (mg/kg)

Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	1,32	1,41	1,79	1,84	1,84	1,70	1,84
fev/18	1,27	1,39	1,63	1,75	1,71	1,70	1,76
mai/18	1,12	1,39	1,54	1,49	1,58	1,40	1,58
set/18	1,23	1,52	1,36	1,59	1,64	1,50	1,39

Mercúrio (mg/kg)

Campanha	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
ago/17	< 0,012	< 0,010	< 0,011	< 0,012	< 0,014	< 0,013	< 0,009
fev/18	< 0,012	< 0,010	< 0,011	< 0,012	< 0,010	< 0,013	< 0,009
mai/18	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,010	< 0,01	< 0,009
set/18	< 0,010	< 0,010	< 0,012	< 0,012	< 0,010	< 0,01	< 0,010

Pollution Assessment in São Marco Portuary area (Maranhão/Brazil): Evaluation of heavy metal geochemical dynamic

Delgado, J. de F.^{1*}; Lima, L. da S.¹; Fonseca, E.M.¹

¹Postgraduate Program in Dynamics of Oceans and Earth, Fluminense Federal University, Niterói/RJ,

Caixa Postal: 106051, CEP: 24230-971, Brazil.

Abstract

To provide information on heavy metals concentrations in water and sediments, samples were collected in seven sampling stations in São Marco Bay portuary area, seasonally, from August 2017 to September 2018. Water samples were evaluated for temperature, turbidity, salinity, Eh, oxygen content, pH, phosphorus and heavy metals. In sediment samples, Heavy metals (Cr, Zn, Hg, Pb, Cd, Ni and Cu) potential bioavailable fraction were evaluated. In parallel grain size, organic matter and redox potential were also analyzed. The average values of water physicochemical parameters temperature, reduction potential, pH, dissolved oxygen, turbidity, salinity ranged between 28.93 and 27.69°C; +217.60mV-(+)198.76mV; 8.30 – 8.16; 7.82 – 7.24mgL⁻¹; 122.41 – 73.38m and 30.42 – 26.59US respectively. The average mean water concentrations of heavy metals for Cu, Cr and Zn ranged between 2.74 – 1.11 mgL⁻¹, 1.02 – 0.60 mgL⁻¹ and 2.96 – 0.81 mgL⁻¹, respectively. The average mean sediments concentrations of heavy metals ranged between 1.633 – 0.570mgKg⁻¹ (Pb), 1,808 – 1.538 mgKg⁻¹ (Cu), 3.375 – 1.952 mgKg⁻¹ (Cr), 3.758 – 2.415mgKg⁻¹ (Zn) and 1.693 – 1.235mgKg⁻¹ (As). Igeo results suggested a relative absence of contamination. The present study suggested the high hydrodynamic as the cause for the relative good environment conditions.

Keywords: Contaminants, physicochemical parameters, seasonal variation

1. Introduction

Anthropogenic contaminants discharged into aquatic environments can cause negative impacts to marine biota, especially in urbanized, industrialized or portuary sites (Galkus et al., 2012). As a result of the low hydrodynamism and inherent protection against waves and strong currents, estuarine areas tend to concentrate the above mentioned activities. Unfortunately, that's the same reason why pollutants levels are generally higher in estuaries than in the open sea. On the other hand, estuarine systems represent the most productive marine environments in the globe. They are fundamental to the development of many aquatic species of plants and animals acting also as filters between land and oceans (Gurumayum, 2015).

Many harmful pollutants found in trace levels in water may accumulate to elevated concentrations in sediments. Thus, sediments serve both as reservoirs and sources of contaminants to the water column and also tend to integrate contaminant concentrations over time. Regardless the source, contaminants such as heavy metals are potentially attached by fine-grained and organic rich sediments, tending to deposit in hydrodynamically quiet areas like estuaries and bays (Lepland et al., 2010).

Heavy metals are common contaminants which are distributed in aquatic environments. They may occur mainly due to industrial and agricultural wastes. Some of these are essential for living organisms, such as Cu and Zn, however, some others are toxic to living organisms (Tchounwou et al., 2014). Heavy metals are regarded as especially dangerous contaminants because of their environmental persistence, toxicity, and ability to be incorporated into food chains (Khan et al., 2018). The strongest toxic properties are characteristic for inorganic metals compounds, which dissociate well and are easily soluble (Violante et al., 2010). Some heavy metals dissolve immediately and tend to accumulate in aquatic organisms (Zapata et al., 2017). They reach the bottom sediments on the strength of biodebris. After getting into the water, amounts of heavy metals tend to be sequestered at the bottom (Yang et al., 2011).

Heavy metals are not supposed to be stored by sediments permanently. Some of the sediment-bound metals may remobilize and be released back to waters via the variation of environmental conditions (Ciszewski and Grygar 2016). The distribution processes of the metals entering natural waters are controlled by a dynamic set of physicochemical interactions and their solubility are principally controlled by hydrogenionic potential (pH), type of metal species, organic matter content, the oxidation state of mineral components and the redox environment of the aquatic system (Davutluoglu et al. 2011; Popena, 2014; Noegrohati 2015; Zhang et al., 2018). After being introduced into the marine ecosystem metals tend to be adsorbed onto inorganic and organic e particulates and finally incorporated into sediment compartment

generating elevated levels of heavy metals in bottom sediment (Maata and Sing, 2008).

The aim of this study is to monitor the metal concentrations in water and sediments sampled in São Marco Bay portuary area and the influence of the physicochemical parameters on the heavy metals water/sediment interface dynamic.

2. Study Site

The northern coast of Brazil is characterized as an extremely irregular and jagged shoreline (Souza Filho & Paradella, 2001), formed by many estuaries extending from São Marcos Bay, in Maranhão State, until the extreme north of Amapá State (Barthem, 1995). The Maranhão shoreline measures approximately 640km long and houses the São Marcos Bay (Figure 1), which is an active estuary, spread approximately 100 km in length with the hydrographic basin composed of Grajaú, Mearim, and Pindaré rivers. The climate is formed by two main seasons (Silva et al. 2009). The hydrodynamic regime is characterized by a semidiurnal macrotide with resulting currents with velocities higher than 1.1 m s^{-1} (maximum tidal currents of 2.42 m s^{-1}) (González- Gorbeña et al., 2015).

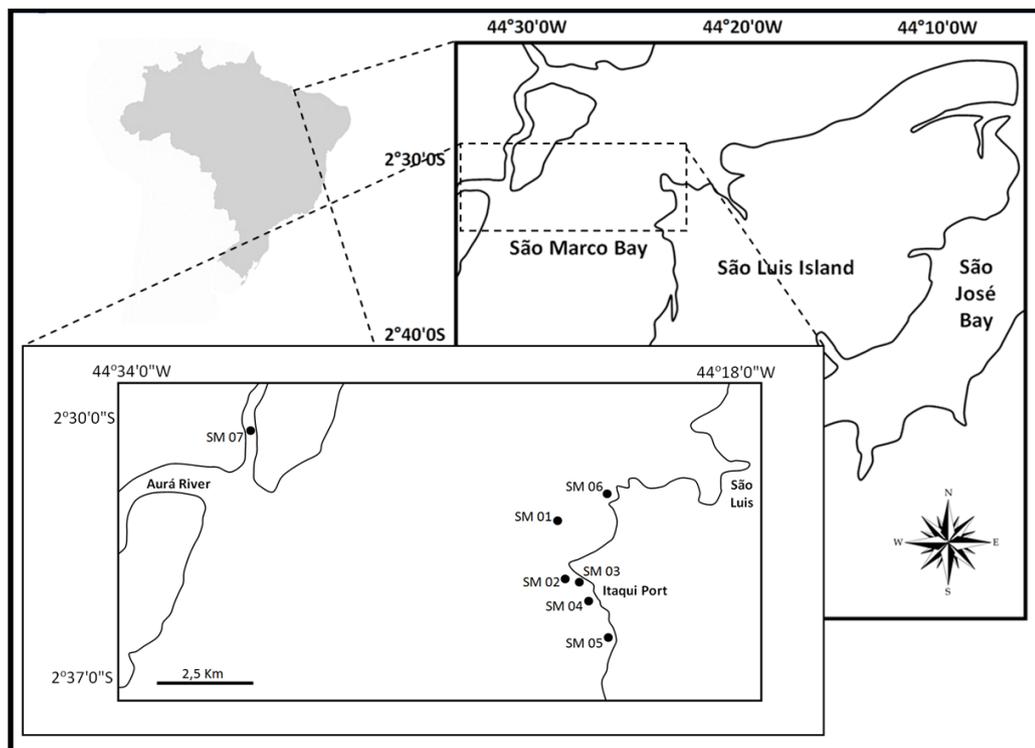


Figure 1. Study Site

The bay is surrounded by a wide mangrove environment (Souza- Filho et al., 2005; El-Robrini et al., 2006). The entrance of the bay presents a width of $\sim 55\text{ km}$, which narrows to 1.5 km at the

intersection of Pindaré and Mearim rivers. The bay contains a central channel measuring depths up to 90 m, which works as a waterway for the second most important port complex of Latin America including São Luís port, Itaqui port, Ponta da Madeira terminal, and Alumar terminal (Amaral and Alfredini, 2010).

3. Methodology

Physicochemical parameters, water and samples sediments were respectively in situ analyzed and collected in seven sampling stations, seasonally in Sao Marco Bay (Fig. 1) from august 2017 until September 2018.

In order to characterize the environment quality of São Marco estuary, different samples were collected and analyzed for physic-chemical parameters such as temperature, pH, dissolved oxygen (DO), salinity, redox potential, phosphorus, and heavy metals (Cu, Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, Hg and As). Physicochemical parameters such as pH, temperature, dissolved oxygen, Eh and salinity were measured using a multi parameter (Horiba U-51). Water samples were collected at two depths (surface and bottom water) in 250 ml capacity Van Dorn bottle. The water was preserved in chilled plastic bottles to laboratory analyses.

The surface sediments were collected using a Van Veen sampler in the same sampling stations of the bay around the harbor (Fig. 1). The grain size in the sediments was measured by wet sieving and pipette analysis as described by Hsieh (1995). The collected samples were transferred to the laboratory and frozen (~-20 C) until analysis. Freeze-dried sediment samples were first heated at a relatively low temperature (60°C), after 2 - 3 treatments with 2 N HCl to remove inorganic carbon. Total organic carbon (TOC) concentrations were determined using a Perkin Elmer Series II CHNS/O analyzer, Model 2400.

Heavy metal samples collected were placed into acid-washed plastic bags and transported to the laboratory where they were wet-sieved and fractions 0.063 mm analyzed. The digestion method to extract Heavy Metals was based on the USEPA Method 3051 (USEPA, 1992; CEM, 1994). On average, 0.5-g dry weight (dw) equivalent to duplicate sediment samples were digested with 10 mL of HNO₃ in a Microwave Sample Preparation System (Model 1000, CEM Corp, Matthews, NC). Acidified sediment extracts were filtered through a Whatman 41 filter paper, diluted to 50 mL with distilled deionized water (ddw), and stored in 60mL polypropylene Nalgene bottles. Digestion for Hg determination was based on the USEPA Method 7471 A (USEPA, 1992). Briefly, about 1g dw equivalent of each sample was digested with 5 mL H₂SO₄ and 2.5 mL HNO₃. Samples

were placed in a water bath at a temperature of 95 °C for 2 min. When samples achieved room temperature, 25 mL of ddw and 40 mL of 5% w/v KMnO_4 were added. Samples were placed back in the water bath for 1 h. Digested samples were diluted to 100 mL with ddw and discolored with 10 mL of a sodium chloride-hydroxylamine sulfate solution.

The sediment properties and total metal concentrations from different sampling stations were compared using multivariate analysis of variance (ANOVA) and Tukey test followed by Spearman significant correlation test.

Finally, the assessment of sediment elements enrichment was carried out through the calculation of the geoaccumulation index (*Igeo*). *Igeo* was originally used in bottom sediments by Muller (1969 *apud* Fonseca et al., 2014) enabling the contamination assessment by comparing the current levels of metal concentrations and the original preindustrial concentrations in the soils. This index is computed by the following equation:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

where:

C_n = Measured concentration of the element in the tested sediment,

B_n = Geochemical background value of the element in fossil argillaceous sediment.

The present work considered the values reached by Rudnick & Gao, 2003. The constant 1.5 is introduced to minimize the effect of possible variations in the background values that may be attributed to lithologic variations in the sediments. The following interpretation for the *Igeo* is given (Muller, 1969 *apud* Fonseca et al., 2014): $I_{geo} < 0$ = practically unpolluted; $0 < I_{geo} < 1$ = unpolluted to moderated polluted; $1 < I_{geo} < 2$ = moderately polluted, $2 < I_{geo} < 3$ = moderately to strongly polluted; $3 < I_{geo} < 4$ = strongly polluted; $4 < I_{geo} < 5$ = strongly to extremely polluted; and $I_{geo} > 5$ = extremely polluted.

4. Results and Discussions

The physicochemical parameters of surface and bottom water in the São Marco Bay were registered from August 2017 to December 2018 showing temperature variation ranging from 24.90 to 29.61°C and the highest and lowest values were recorded in February (rainy season). Intense estuarine water body temperature rising can result in water-column thermal stratification and finally dissolved oxygen reduction (Ni et al., 2016). On the other hand, temperature can promote direct impacts on fauna and flora physiological processes involving

oxygen consumption/production balance. Still, temperature can stimulate planktonic and benthic respiration rates (Hopkins 2004). It is assumed that primary production is also enhanced in the summer in many temperate estuarine zones (Higashizono et al. 2016), while an accumulation of phytoplankton biomass can result in bottom-water oxygen depletion (Iriarte et al, 2010). Stratification of the water column during the warm seasons can result in a barrier preventing mixing among different water layers. warm superficial water gets unable to descend through the cold layers. As a result of partial or inexistent mixing of the water column and lack of light for the photosynthesis, the water column can become anoxic (Elci, 2008). In general, in the present study, temperatures at the bottom and surface appeared to be similar, suggesting a negligible thermal stratification in the water column (Figure 2). The statistical results did not confirm the water column thermal stratification to be significant. Parallely, no significant evidences were found through seasonal statistical evaluation. Rodrigues et al. (2016) registered similar thermal pattern during two years of monitoring in areas adjacent to the present study site.

The anthropogenic acidification of estuarine water can cause several negative impacts on primary and secondary producers. Still, because the high levels of some ions, like bicarbonate and calcium, seawater presents significant buffering capacity against pH changes, this parameter is not considered as an issue for concern (Knezovich, 1994). A água do mar oceânico apresenta tipicamente valores entre 7.8 e 8.4. Na costa em áreas como estuários, por outro lado, o pH pode apresentar valores considerados mais baixos (7 em condições fortemente ácidas) In the open-ocean seawater typically varies between 7.8 to 8.4. In coastal areas like estuaries, on the other hand, pHs can reach considerably lower values (7 into strongly acidic conditions). In the present study, the registered pH values showed to be basic, suggesting the influence of the open sea carbonate system (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001), varying slightly from 7.09 in September to 8.94 in May (Figure 2). No significant statistical variation were found between sampling depths and seasons, suggesting the predominance of seawater influence in the studied environment. González-Gorbeña et al.(2015), confirmed the significant power of tidal currents in the studied site, suggesting the tides as the most powerful local energy component. This feature may interfere considerably with the quality of the water, promoting turbulent mixing and not allowing the stratification of the water column.

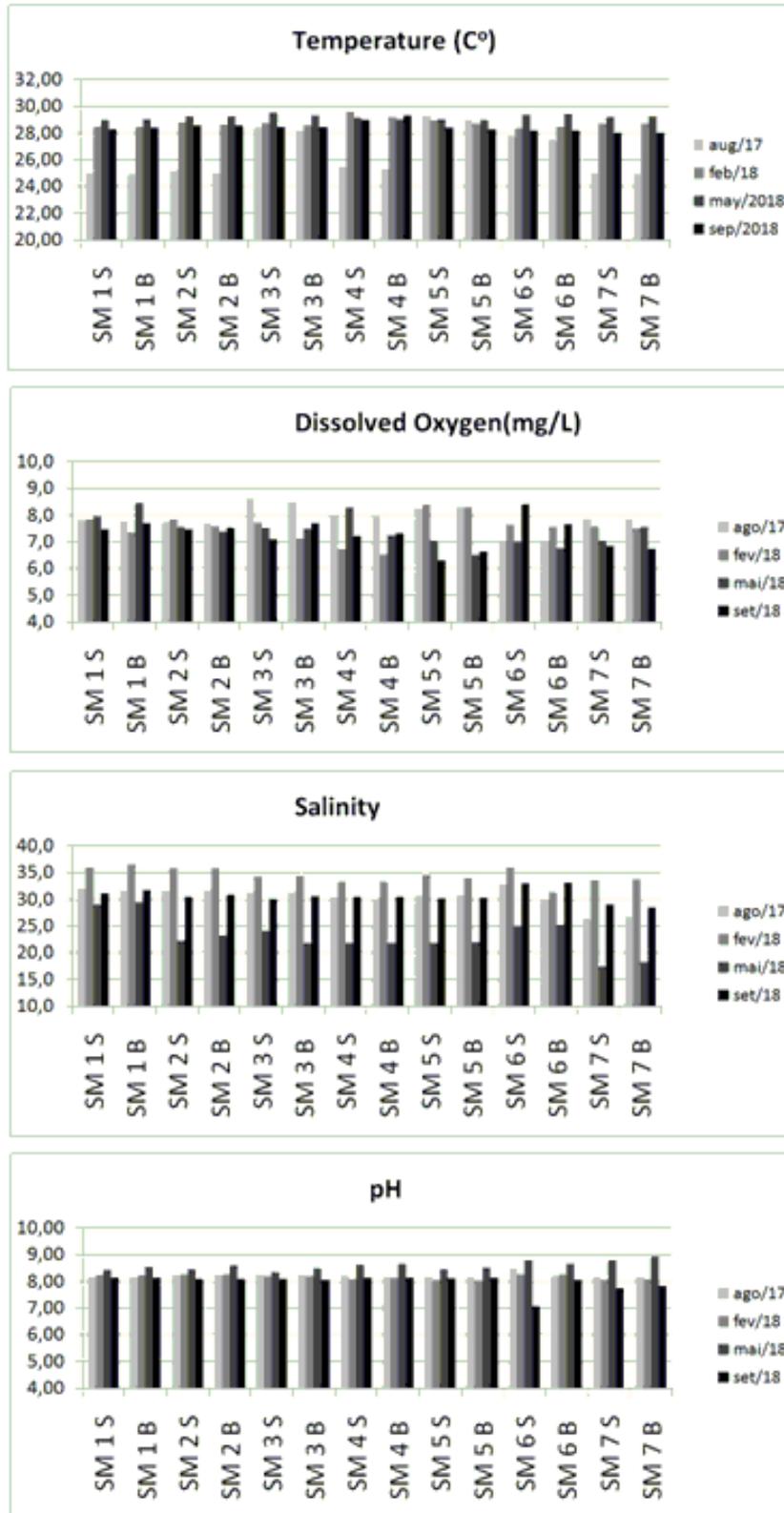


Figure 2. Water column physico-chemical results

Estuaries tends to exhibit significant spatial and temporal variation in dissolved oxygen levels across the ecosystem (Iriarte et al., 2010). Within this context, human irregular occupations and

activities have been identified as one of the main causes for the low oxigenic conditions in estuarine areas around the globe (Valenti et al., 2017). High oxygen consumption rates can be due to direct organic discharges from the watershed or can be caused by phytoplankton blooms (autochthonous organic matter production) fed by inorganic nutrient loadings (Paerl et al. 1998). Additionally, it is now discussed that global warming may also result in changes in the DO content of coastal and estuarine waters (Kemp et al. 2009). O presente estudo registra que o oxigênio dissolvido variou entre 6.3 a 8.6 mg/L⁻¹, sugerindo uma oxigenação intensa no ambiente, como resultado da influência da incidência direta da água oceânica. The present study registered dissolved oxygen varying between 6.3 to 8,6 mgL⁻¹, suggesting a relative intense oxygenation of the environment, as a result of the influence of the oceanic water direct incidence (Figure 2). Rodrigues et al. (2016) reported mean results of oxygen in two mangroves in the vicinity of the study area, varying around 4 mgL⁻¹, confirming the good oxygenation of the area, even in the mangrove areas.

Salinity plays a crucial role and defines structural and functional dynamics of aquatic biota in estuarine environment (Telesh et al., 2010). As a result of the mixing of oceanic and continental waters, estuaries tend to have large salinity variations, both vertically and spatially (Telesh et al., 2010). Mainly, as a result of the estuarine mixture, heavy metals in different forms are influenced by various processes whose flocculation of metals is one of these reactions (Karbassi et al., 2013), transferring heavy metals from soluble forms to particulate fraction. Our results varied between 17.5US in May to 36.6US in February, suggesting the alternation between continental and oceanic water presence (Figure 2). Salinity may vary on a daily basis with tidal cycles or episodically due to rain events. Statistical analysis, on the other hand, didn't show any significant variation between seasons or depths. Seasonally evaluation, on the other hand, showed significant differences for all the physical chemical parameters among different campaigns, suggesting important climatologically influence in the estuarine water dynamic.

According to Middelburg and Soetaert (2004), in the water-sediment interface, the stratification of biogeochemical processes corresponds to a vertical distribution of the electron-acceptor. The same authors defend that the processes that govern the fate of these substances in the sediment result from the complex interactions with the biogeochemical cycles of major redox and biogenic elements such as C, N, O, P and Si. So, in the present study, water oxidation-reduction potential varied between 124.8 and 239.2 (Figure 3), (sugerindo um ambiente oxidante) suggesting an oxidant environment. In the sediment, on the other hand, results presented only negative values (between -90 and -155) suggesting an anoxic environment. The sediment results can be explained as a result of the limited oxygen percolation horizon in sediments, varying between 1mm (in fine muddy grainsize) to a few cm (in coarser sandy sediments) (Glud, 2008).

Additionally, the organic matter is degraded by heterotrophic or respired and mineralized organisms (Middelburg and Levin, 2009) stimulating the oxygen exhaustion rates (Meysman et al., 2006) resulting in hypoxic or anoxic conditions and negative redox patterns. In the present study, the total organic carbon levels varied between 0.54 and 0.91%. Other studies developed in Brazilian coast presented very similar levels (Burone et al., 2003; Alexandre et al., 2006; Celino et al., 2008).

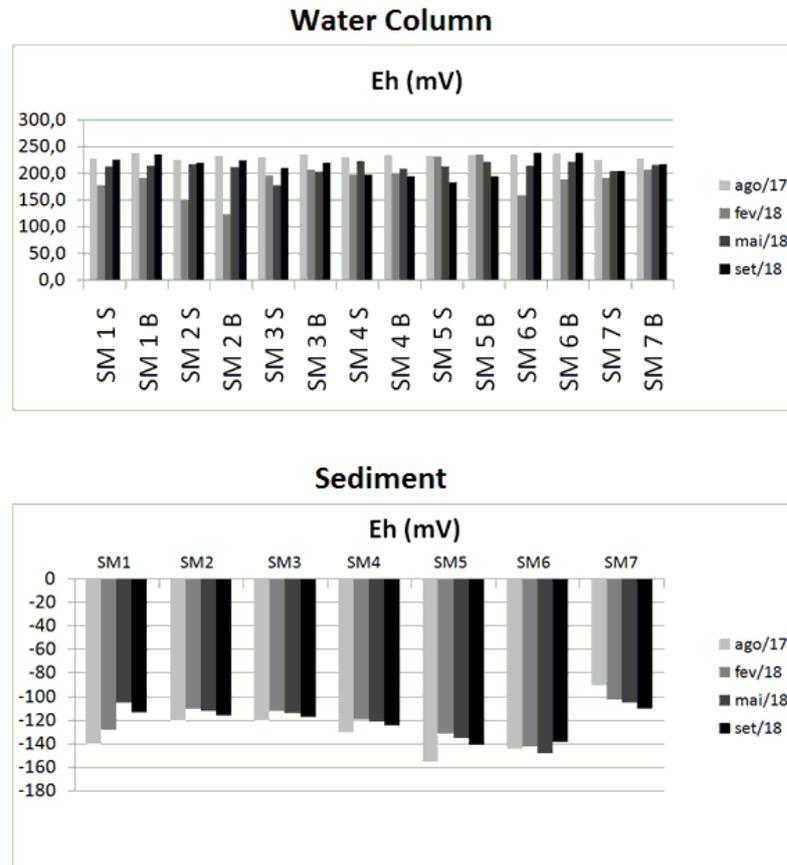


Figure 3. Eh results

The occurrence of heavy metals in aquatic ecosystems caused much concern over their negative impacts on life and indeed on man's need for wholesome water. The existence of high concentrations of heavy metals in water can be used as a good indication of man-caused pollution being high levels of heavy metals attributed to anthropogenic influences rather than natural enrichment of the sediment by geological weathering (Karen & Baird, 2001). The concentrations of heavy metals studied in the present document in the water samples are shown in Figure 4. Hg, Ni, As, Pb, and Cd showed to be below the detection limits. According to Zhang et al. (2018), among many parameters, pH is one of the main factors, influencing the speciation of heavy metals in aquatic environment. The variation of pH conditions in the ecosystem have a certain impact on the migration and distribution of heavy metals through sediment/water interface (Gäbler 1997). Zhang et al. (2018) defended that, at high pH values (~9), Cd and Ni

tend to remain in the solid phase. This pattern was confirmed in the present study, as shown in the description of sediment values. At the same time, the adsorption of arsenic on precipitated hydrous iron oxides in oxidant environments presents a significant function in the removal of arsenic from estuarine water column (Maher and Butler, 1988).

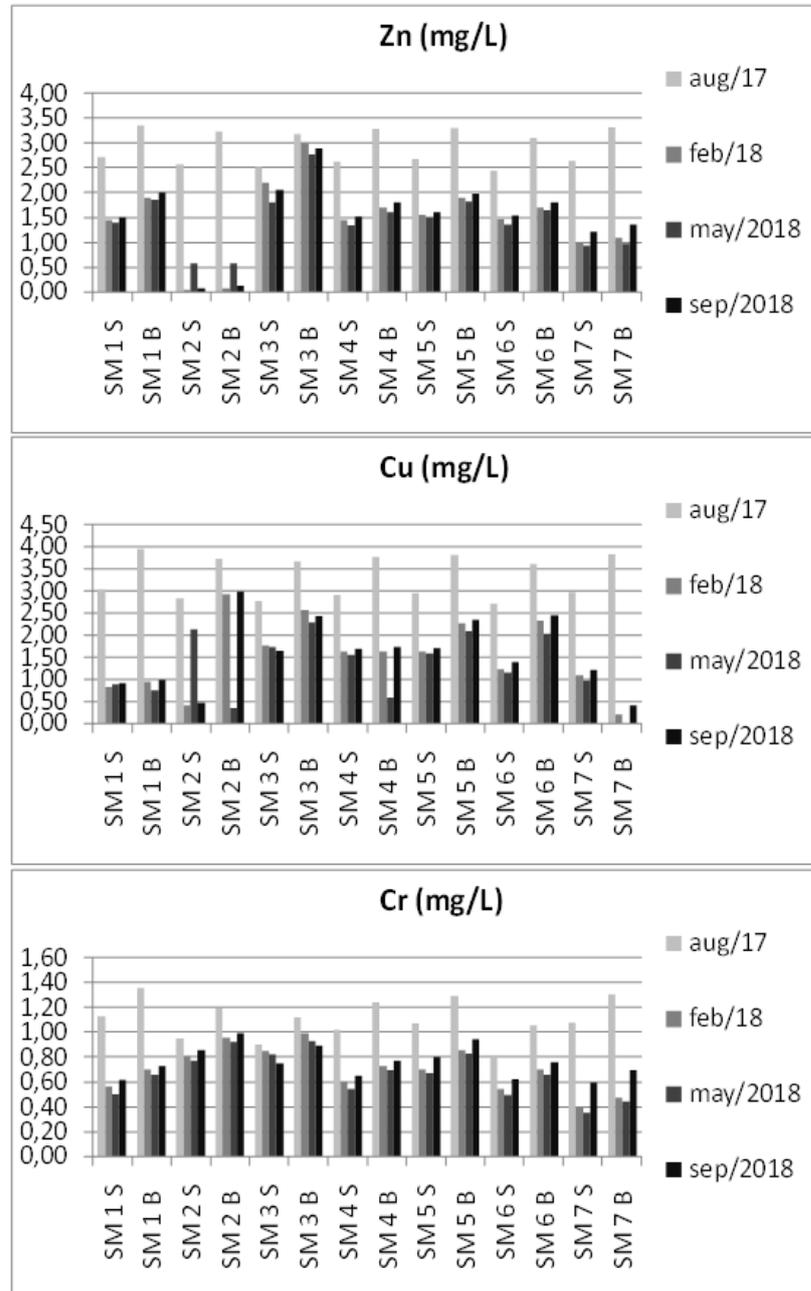


Figure 4. Heavy metals concentrations in the water column

Concentration of Cu and Cr ranged between n.d. – 3.95mgL^{-1} and $0.35 - 1.36\text{mgL}^{-1}$ respectively (Figure 4). Zn, on the other hand, recorded its highest concentration of 3.36mgL^{-1} in August and its lowest concentration of 0.03mgL^{-1} in February. Obtained results showed significant difference among seasons, suggesting the solubilization of water heavy metals during rainy

season and reinforcing the local climatology as important variable in the geochemical dynamics of the estuarine water.

Previous studies on sediment and water contamination in the studied area showed significantly higher levels of mercury and chrome which confirms that São Marcos Bay is a site with high exposure risks for some contaminants (Carvalho-Neta; Torres Jr.; Abreu-Silva, 2012; Cavalcante et al., 1990). The present study did not repeat this pattern, being Hg data below the detection limits of the method.

Many researchers suggested the direct relationship between levels of pollutants and the availability of fine sediments (Seshan et al., 2010; Bouchez et al., 2011; Mwamburi, 2016; Zhao et al., 2017). This process is explained to sorption, co-precipitation and complexing reactions of metals on particle surfaces (Parizanganeh, 2008; Maslennikova et al., 2018). In the present study, results exposed the predomination of fine sand (Figure 5), suggesting the influence of macrotidal currents typical from São Marco Bay (Cavalcanti et al., 2018), preventing the mud accumulation. Still, according to Manning et al., 2010, tidal currents show great importance in sediment distribution in tide-dominated ecosystems. On the other hand, low levels of organic matter were registered (between 0.54 and 0.91 %), (confirmando que a baixa concentração de material orgânica é resultado dos sedimentos compostos de partículas grossas. confirming that low organic matter concentration results for sediments with coarser grain size particles (Soto-Jemenez et al., 2003; Coppola et al., 2007; Marchand et al., 2008). Still, Spearman test revealed no significant correlation between grain size and organic carbon content.

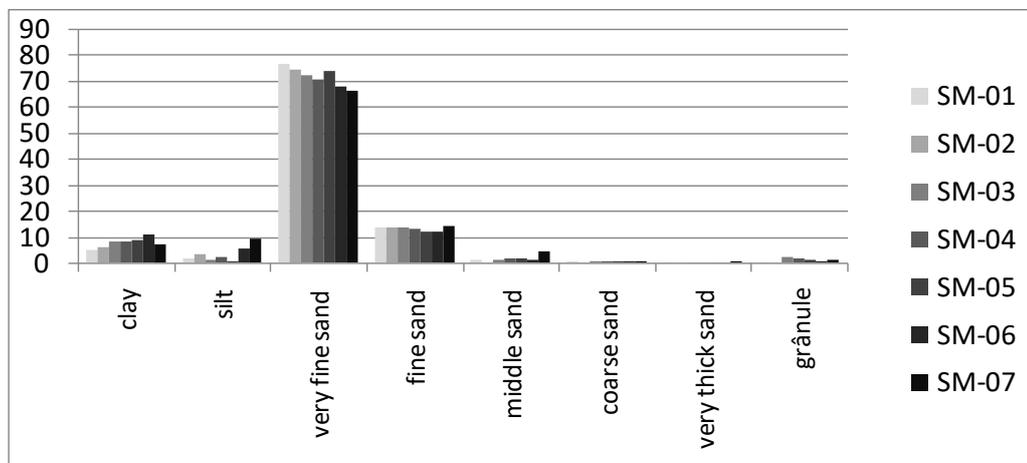


Figure 5. Grainsize Results

Heavy metals levels showed relatively low concentrations in sediment (Table 1). The Hg and Cd sediment levels recorded were below the method detection limit. The concentration of Pb, on the other hand, ranged from 0.490 in February to 1.631 in May. Lower concentration of Pb was

recorded in the sampling stations SM-01 and SM-02. Surface sediments concentration of Cu ranged from 1.380mgKg^{-1} in February to 1.950mgKg^{-1} in February. For the sediments Zn concentration, the values ranged from 2.17mgKg^{-1} in May to 3.92mgHg^{-1} in October. Seasonal data show that during the study period the sediments Zn content was lower in rainy season ($152.76 \pm 46.44 \text{ mgKg}^{-1}$) compared to the values of dry ($198.70 \pm 86.09 \text{ mgKg}^{-1}$) and swelling ($211.27 \pm 98.46 \text{ mgKg}^{-1}$) seasons. Cr and Ni varied between $1.65 - 3.56\text{mg/Kg}$ and $1.38 - 1.92\text{mg/Kg}$ respectively. Finally, As results varied between, 1.12 and 1.84mg/Kg .

Statistical analysis did not find significant variation among the campaigns. The significant correlation between heavy metals suggested the same onshore origin, from the studied elements

When compared to other studies the heavy metal concentrations presented relatively low levels in the sediments (Table 1). All the I_{geo} results confirmed the sediment from portuary site as unpolluted for all the studied metals (Table 2).

Local:	Pb (mg/kg) Min-Max		As (mg/kg) Min-Max		Cd (mg/kg) Min-Max		Zn (mg/kg) Min-Max		Cr (mg/kg) Min-Max		Cu (mg/kg) Min-Max		Ni (mg/kg) Min-Max	
	São Marcos Bay (Present Study)	0,49	1,712	1,12	1,84	<0,15	2,17	3,92	1,651	3,56	1,38	1,95	1,38	1,92
Ribeira Bay ^a	0,02	0,14	-		<0,002		-0,26	164	-		0,03	0,23	<0,05	0,36
Todos os Santos Bay ^b	0,16	107	-		0,003	5,56	0,44	332	-		0,1	429	-	
Camamu Bay ^c	1,02	19,2	-		-		-		1,75	15,9	0,32	5,65	1,21	9,64
Sepetiba Bay ^d	6,5	85,7	-		0,5	8,7	18,1	795	23,9	121	2,1	166	-	
Guanabara Bay ^e	3,6	110	-		0,02	2,6	78	707	3,5	480	2,4	300	-	
São Marcos Bay ^f	-		-		-	6,50	0,12	42,7	-		NA		-	
Nha Trang Bay ^g	18,9	55,2	4,9	15,2	0,04	0,1	19,8	85,6	40,5	61,5	22,5	36,8	27,6	33,1
Jinzhou Bay ^h	30,0	150	9,00	27,0	0,70	230	120	1800			20	120		
Média mundial ⁱ (Solo)	19		7		-		95		-		33		52	

Chiappetta *et al*, 2016;^aCRA, 2004^b; Migués, 2013^c; Lacerda *et al*, (1987) and Marins *et al*, (1998)^d; de Luca Rebello *et al*, (1986)^e; Souza (2009)^f; Koukina *et al*, (2016)^g; Wu *et al*, 2016^h; Turekian e Wedepohl (1961) e Jonasson e Boyle (1979)ⁱ

Table 2. Annual average of *I_{geo}* results

	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	As
SM 1	0,62	0,63	0,62	0,62	0,63	0,72
SM 2	0,62	0,64	0,62	0,62	0,63	0,74
SM 3	0,62	0,64	0,62	0,63	0,69	0,75
SM 4	0,64	0,64	0,62	0,64	0,70	0,76
SM 5	0,64	0,64	0,62	0,64	0,70	0,76
SM 6	0,64	0,64	0,62	0,62	0,69	0,75
SM 7	0,63	0,64	0,61	0,64	0,69	0,76

1. Conclusions

The studied environment was characterized in the present research as high hydrodynamism, with important influence of the oceanic waters, that promote the oxygenation and high values of the water pH. São Marco estuarine waters presented strong physicochemical variations among the campaigns, suggesting significant climatologically influence over the water chemistry. Despite the low concentrations of heavy metals in the sediment, concentrations of metals were observed in the water column, proving the extremely dynamic nature of the environment. This aspect was confirmed by the sandy grainsize found in the sediment samples collected, reinforcing the importance of the currents in the study site.