



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

GABRIEL SILVA DOS SANTOS

Efeito de um ciclo de maré (13h) sobre a partição dos metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn) entre as frações dissolvida e particulada, na área do terminal portuário de São Luís, MA

São Luís, MA / 2021

GABRIEL SILVA DOS SANTOS

Efeito de um ciclo de maré (13h) sobre a partição dos metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn) entre as frações dissolvida e particulada, na área do terminal portuário de São Luís, MA

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Dra. Marianna Basso Jorge.

São Luís, MA / 2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

dos Santos, Gabriel Silva.

Efeito de um ciclo de maré 13h sobre a partição dos metais Al, Cu, Fe, Mn e Zn entre as frações dissolvida e particulada, na área do terminal portuário de São Luís, MA / Gabriel Silva dos Santos. - 2021.

55 f.

Orientador(a): Dra. Marianna Basso Jorge.
Monografia (Graduação) - Curso de Oceanografia,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

1. Estuário de Macromaré. 2. Fundeio. 3. Metais Pesados. 4. Zona Portuária. I. Jorge, Dra. Marianna Basso. II. Título.

GABRIEL SILVA DOS SANTOS

Efeito de um ciclo de maré (13h) sobre a partição dos metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn) entre as frações dissolvida e particulada, na área do terminal portuário de São Luís, MA

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Dra. Marianna Basso Jorge.

Monografia aprovada em: _____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Marianna Basso Jorge (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (BICT)

Prof.^a Dra. Samara Aranha Eschrique
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Departamento de Oceanografia e Limnologia (DEOLI)

Prof. Dr. Ricardo Luvizotto Santos
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (BICT)

São Luís, MA / 2021

Dedico este trabalho em primeiro lugar aos meus pais, pois não mediram esforços para que eu pudesse ter uma boa educação, aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal do Maranhão e ao Departamento de Oceanografia e Limnologia pela infraestrutura dada e pelo conhecimento passado através dos professores.

A professora Dra. Marianna Basso Jorge pela oportunidade de estagiar no Laboratório de Ecotoxicologia (LabEcotox), pela oportunidade de orientação, paciência, pelas importantes contribuições científicas e de caráter profissional, por ter aceitado minha inexperiência e confiado a mim este trabalho.

Aos Prof. Dr. Ricardo Luvizotto, ao LabEcotox e Lhiceai pela infraestrutura oferecida para realização deste trabalho.

Aos meus pais, Francisca e Francisco que me educaram e desde sempre me apoiaram em tudo, apesar de todas as dificuldades e de todos os contratempos sempre me incentivaram e despertaram em mim o interesse pelos estudos, amo vocês. Aos meus irmãos (Francisco Junior e Juliana) e familiares em geral que me acompanharam nessa etapa da minha vida, acreditando e me ajudando de todas as formas possíveis, foram eles a quem me deram forças.

A minha namorada Denise pelo apoio incondicional em todos os momentos, pela paciência e pelo exemplo de persistência e perseverança.

Aos meus amigos, Daniel (Dandan), Jacyara, Kassandra, Ana Paula, Bruno, Kerllon e Thiago pela amizade, pelos bons momentos e pela troca de conhecimento durante a minha trajetória no curso.

As minhas amigas do Ana Karoline e Lisana Cavalcanti pela amizade, contribuições científicas e palavras de apoio e incentivo em toda reta final do curso.

A Deus e a todos que de alguma forma, seja direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e finalização deste trabalho, o meu muito obrigado.

*“Everything is everywhere, but
the environment selects”.*

Quispel, 1998

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da estação fixa de fundeio (P1) próxima ao TPSL.	15
Figura 2 - Equipamento EXO2 desmontado e seus sensores; b) Equipamento em uso no campo.....	17
Figura 3 - Garrafa de van Dorn a) Aquisição do material em Superfície, b) Acondicionamento nos frascos de polietileno.....	18
Figura 4 - Perfil temporal de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).	24
Figura 5 - Perfil temporal de salinidade (g Kg^{-1}) em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).	26
Figura 6 - Perfil temporal de OD em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).....	28
Figura 7 - Perfil temporal de MPS em um ciclo de maré (13h) durante a Sizígia (a) e Quadratura (b).	30
Figura 8 - Concentração de Al na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.	33
Figura 9 - Concentração de Al na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.	34
Figura 10 - Concentração de Fe na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.	36
Figura 11 - Concentração de Fe na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.....	37
Figura 12 - Concentração de Mn na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.	39
Figura 13 - Concentração de Mn na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.....	40

Figura 14 - Concentração de Mn na fração total em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia (a) e Quadratura (b).....	41
Figura 15 - Análise de Componentes Principais (PCA) mostrando a relação da variação das concentrações dos metais (Al, Fe e Mn) em frações particulada e dissolvida com as variáveis físicas e químicas em função da variação temporal em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia.....	44
Figura 16 - Análise de Componentes Principais (PCA) mostrando a relação da variação das concentrações dos metais (Al, Fe e Mn) em frações particulada e dissolvida com as variáveis físicas e químicas em função da variação temporal em um ciclo de maré (13h) durante a quadratura.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – PERMANOVA para os dados físicos, químicos e metais, considerando os ‘Eventos de maré’, ‘Ciclo de maré’ e ‘Profundidade’ com teste <i>Pairwise</i> para sua interação. Valores significativos em negrito.....	21
Tabela 2 – Valores de Temperatura (°C), Salinidade (g kg ⁻¹), OD (mg L ⁻¹) e MPS (mg L ⁻¹) monitorados no fundeio (13h) durante as marés de sizígia e quadratura.	22
Tabela 3 – Valores (mg L ⁻¹) de Al, Fe, Mn, Zn e Cu nas frações particulada, dissolvida e total durante 13h de fundeio na área do TPSL durante as marés de Sizígia e Quadratura. CV% = Coeficiente de Variação. LQ = Limite de quantificação do método (0,001 mg L ⁻¹).	31

RESUMO

A atividade portuária opera atualmente um dos maiores setores de comércio do mundo em termos de movimentação de cargas e valor. Entretanto, essa atividade, em alguns casos, pode proporcionar a disponibilização de contaminantes, como os metais, para o ecossistema aquático. Os estudos sobre contaminação por metais pesados em ambientes aquáticos têm atraído atenção global devido sua persistência, abundância e toxicidade. Uma das formas de compreender os riscos associados à presença desses elementos no meio é entender seu comportamento frente às variações dos parâmetros ambientais os quais determinam as frações em que se apresentam no ambiente (particulado ou dissolvido). O objetivo deste trabalho foi entender como as variáveis físicas e químicas influenciam na partição dos metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn) dentro de um ciclo de maré (13h), de sizígia e quadratura, em um fundeio realizado na área do Terminal Portuário de São Luís (TPSL). A salinidade foi o parâmetro mais afetado pela maré, tendo alterado a dinâmica dos metais Al, Fe e Mn em sua forma particulada ou dissolvida.

Palavras-chave: metais pesados, estuário de macromaré, fundeio, zona portuária.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Zona Portuária	10
1.2. Elementos Metálicos	11
1.3. Partição de Metais.....	11
1.4. Abordagem Euleriana.....	13
1.5. Hipótese	13
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	13
3.1. Objetivo Geral	13
3.2. Objetivos específicos	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1. Área de estudo.....	14
4.2. Aquisição de Dados	16
4.3. Análise de dados.....	19
5. RESULTADOS	20
5.1. Permanova e Pair-Wise TestsAnálise de Componentes Principais. 20	
5.2. Variáveis físicas e químicas	22
5.3. Metais na água.....	31
5.4. Análise de Componentes Principais.....	43
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

1.1. Zona Portuária

A região portuária representa um dos maiores setores de exportação do mundo em termos de movimentação de cargas (Amaral & Alfredini, 2010). Segundo a *United Nations Conference on Trade and Development* (UNCTAD) o comércio marítimo global excedeu 10 bilhões de toneladas em 2015, um aumento de quase 400% desde o ano de 1970. Em relação ao comércio global e comparado a outros setores, a zona portuária é responsável por 80% do transporte marítimo de cargas em volume, e cerca de 70% em valor (ICS, 2017; UNCTAD, 2016).

No Brasil, assim como em outros países, a maioria das grandes cidades se desenvolveu ao redor de instalações portuárias. Em posse de pouco mais de 10.000 km de extensão, hoje a costa brasileira abriga um sistema portuário composto por 37 portos públicos e mais de 40 terminais privados. Dentre as principais cargas transportadas pela atividade portuária estão a soja, óleo combustível e minérios (ANTAQ, 2019). Além da cabotagem, a atividade portuária no Brasil frente a pandemia da Covid-19 chegou a ultrapassar a marca de 643,4 milhões de toneladas exportadas para países como a China, EUA e Malásia (ANTAQ, 2020).

O estado do Maranhão abriga um complexo portuário que compreende importantes instalações como o Terminal Marítimo da Ponta da Madeira (TMPM) pertencente a companhia VALE, o Porto do Itaqui da Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP) e o Terminal Portuário Privado da Alumar (administrado pelo consórcio da Alumar) e pelo terminal privado da Ponta da Madeira (administrado pela VALE).

A atividade portuária e industrial contribui significativamente para o desenvolvimento do transporte marítimo, crescimento econômico regional e geração de empregos diretos e indiretos. Contudo, essa intensa atividade pode acabar causando efeitos adversos nas comunidades adjacentes (Dinwoodie et al., 2012), além de impactos ambientais através da poluição por metais, derramamento de óleo, água de lastro, lixo, uso de tintas anti-incrustantes nas embarcações, emissão de gases poluentes, entre outros (Shen et al., 2017).

1.2. Elementos Metálicos

Os elementos metálicos ocorrem naturalmente na crosta terrestre e podem ser classificados de acordo com suas características químicas (metais pesados e traços) e biológicas (metais essenciais e não essenciais). Metais pesados são elementos naturais caracterizados por possuírem elevadas massas atômicas e densidades cinco vezes mais altas comparados a água (Banfalvi, 2011; Koller & Saleh, 2018). Os metais pesados também são classificados como traços, uma vez que sua presença é observada em baixas concentrações (ppb variando até menos de 10 ppm) em várias matrizes ambientais (Kabata-Pendia, 2001). Quanto a definição biológica, os metais essenciais são todos elementos metálicos que exercem funções bioquímicas e fisiológicas em plantas e animais (WHO/FAO/IAEA, 1996). Já os não essenciais, não apresentam função biológicas e devido sua elevada reatividade, são altamente tóxicos em baixas concentrações (Duruibe *et al.*, 2007).

1.3. Partição de Metais

Durante a sua trajetória pelo ciclo hidrológico os metais estão sujeitos a um grande número de processos conduzidos por fatores ambientais que afetam sua distribuição entre as fases particuladas e dissolvidas - adsorção, complexação, precipitação, absorção biológica entre outros - (Marengoni *et al.* 2013). Sendo assim, os metais podem estar na forma de íons livres (hidratados), coordenados com ligantes macromoleculares ou coloidais orgânicos ou inorgânicos, adsorvidos em partículas em suspensão, ou até mesmo absorvidos/incorporados em organismos vivos (Buffle, 1991).

As diversas formas de um dado elemento possuem distintos comportamentos relacionados a sua mobilidade, toxicidade e disponibilidade no ambiente (Buffle, 1991; Zhang & Davison, 2015). O estado de valência também pode influenciar a toxicidade, comportamento de sorção (adsorção/dessorção) e consequentemente a mobilidade em águas naturais (Chou *et al.*, 2007).

O fracionamento de amostras é uma ferramenta importante no entendimento da disponibilidade e ciclagem de metais traços em ambientes aquáticos (Howell *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2013). A fração particulada, por

exemplo, é pouco disponível à biota e tem baixa mobilidade, já que os metais e metaloides presentes nessa fração sedimentam-se mais rapidamente no fundo de sistemas aquáticos (Gontijo *et al.*, 2016). Na fração coloidal, as partículas permanecem em suspensão por um maior período de tempo devido ao tamanho e estabilização eletroquímica (Contado *et al.*, 2003). Desse modo, as espécies presentes nessa fração têm maior mobilidade em relação a fração particulada e maior potencial de adsorção de contaminantes devido a maior área superficial de suas partículas (Contado *et al.*, 2003).

Óxidos de Fe e Mn, argilas e matéria orgânica, especialmente com grupamentos sulfidrílicos (-SH), são exemplos de ligantes (coloidais) presentes na fração coloidal (Allard *et al.*, 2004). A fração de menor tamanho é considerada a mais móvel de todas e potencialmente biodisponível devido sua elevada reatividade (Gontijo *et al.*, 2016). Apesar de ser denominada fração livre por alguns autores, nela podem estar presentes pequenos complexos orgânicos e inorgânicos, além dos íons hidratados. A fração denominada dissolvida compreende as frações livre e coloidal e corresponde ao permeado da filtração de amostras em membranas com porosidade entre 0,1 e 0,45 μm , dependendo da definição operacional.

Em ambientes estuarinos, um dos efeitos que podem influenciar a partição dos metais entre as fases particuladas e dissolvidas está relacionado ao gradiente de salinidade e aos processos de “*salting in*” e “*salting out*” dos constituintes da água (Millero, 2013). O *salting in* ocorre quando a solubilidade de um elemento químico é aumentada com a formação de pares de íons, devido a dissociação do NaCl. Já o *salting out* está mais relacionado a redução na solubilidade do soluto neutro na presença de íons dissolvido, aumentando assim a partição nas partículas (Turner, 2003; Bianchi, 2007). Este efeito da salinidade tem consequências significativas em relação à reatividade, transporte e destino de substâncias químicas dentro do estuário (Turner, 2003; Millero, 2013), alterando a partição dos metais entre as fases particuladas e dissolvidas.

1.4. Abordagem Euleriana

Tendo em vista que a partição dos metais é influenciada pela variação dos fatores físicos e químicos do estuário (Marengoni *et al.* 2013), e a oscilação periódica da maré proporciona processos de mistura de águas que conseqüentemente influenciam estes fatores físicos e químicos (Donea *et al.*, 2004), faz-se necessário um entendimento do que ocorre com o corpo hídrico durante este ciclo para melhor compreender a dinâmica dos poluentes nos estuários. A abordagem Euleriana serve como uma ferramenta para se descrever o que acontece na coluna d'água em um ponto fixo ou determinada região do espaço ao longo do tempo, proporcionando uma visão do perfil temporal dos parâmetros frente as oscilações periódicas da maré.

1.5. Hipótese

A variação da salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, e material particulado em suspensão ao longo de um ciclo de maré alteram a partição dos metais entre suas frações dissolvida e particulada.

2. JUSTIFICATIVA

Os estudos sobre contaminação por metais em ambientes aquáticos têm atraído atenção global devido a sua persistência, abundância e toxicidade (Alyazichi *et al.*, 2015). Todos os metais pesados, sejam biologicamente essenciais ou não, têm o potencial de ser tóxicos para os organismos até um certo limite de concentração no ambiente. Essas concentrações (em seus respectivos limites no ambiente) variam entre os metais, entre as espécies e em função das características físico-químicas do meio. Em posse do conhecimento prévio da alta hidrodinâmica na zona portuária do Complexo Estuarino de São Marcos (CESM) (Samaritano *et al.*, 2013), faz-se necessário o entendimento da dinâmica dos metais em função das características físico-químicas da água frente às variações de maré.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Compreender o efeito da variação temporal dos parâmetros físicos e químicos sobre a partição de metais (Al, Cu, Fe, Mn e Zn) na coluna d'água na

área do Terminal Portuário de São Luís através de uma abordagem Euleriana (fundeio) ao longo de um ciclo de maré (13h) em quadratura e sizígia.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar as variáveis física e químicas da água: salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e material particulado em suspensão.
- Determinar os níveis de metais Al, Cu, Fe, Mn e Zn na fração particulada e dissolvida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

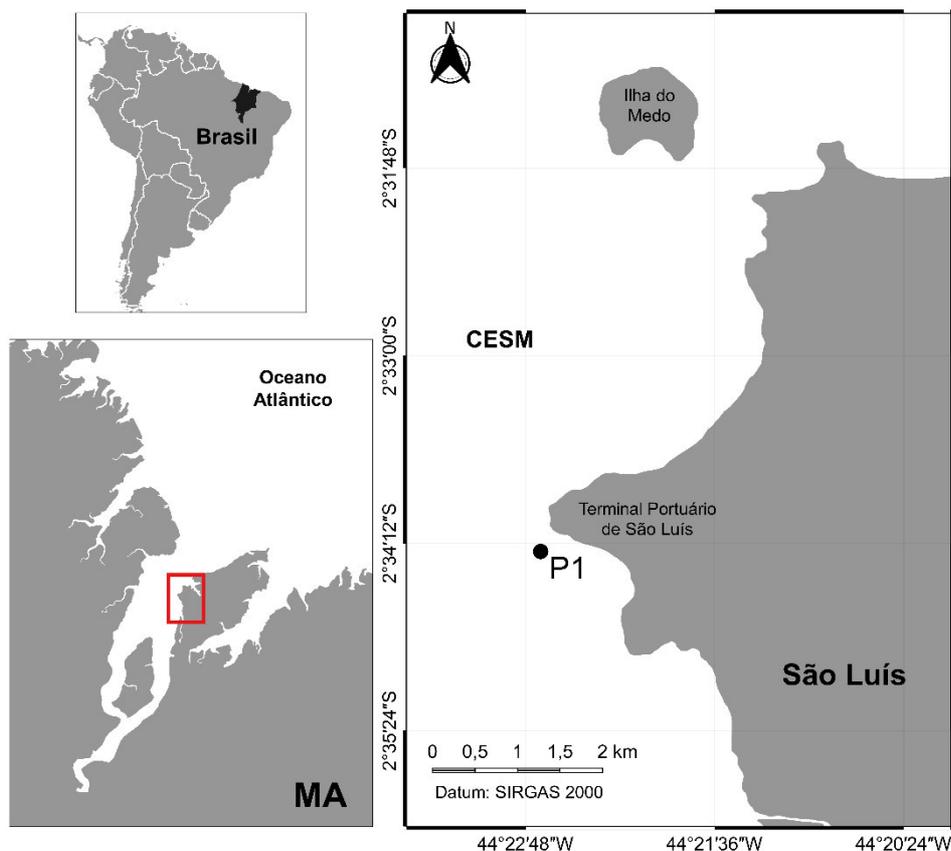
4.1.1. Localização

A área de estudo (Figura 1) compreende uma região de influência direta do Terminal Portuário de São Luís dentro de um grande sistema estuarino denominado Complexo Estuarino de São Marcos (CESM).

O CESM apresenta uma orientação NE-NW e está localizado no litoral setentrional brasileiro, na costa central do Maranhão, sendo limitado ao norte pelo oceano atlântico, ao leste pela Ilha de São Luís, ao sul pela foz do rio Mearim e a oeste pelo continente. Com uma área aproximada de 3.000,00 m², extensão de 100 km e uma largura de 55 km no seu limite norte em direção a plataforma continental adjacente, a qual é reduzida para 13 km na região próxima ao Terminal Portuário de São Luís.

Este grande complexo estuarino está localizado dentro de um sistema estuarino o qual é chamado de Golfão Maranhense, nele desaguam os afluentes dos rios Mearim, Pindaré, Grajaú, Itapecuru, Munim, entre outros (El-Robrini et al., 2006). Dentre estes citados, o principal rio que desagua neste sistema é o Mearim que nasce na Serra da Menina entre os municípios de Formosa da Serra Negra, Fortaleza dos Nogueiras e São Pedro dos Crentes em uma altitude de aproximadamente 650 metros, percorrendo um longo trecho em direção Sudeste-Nordeste até o município de Esperantinópolis onde recebe as contribuições do rio Flores (NUGEO/UEMA, 2016).

Figura 1 - Localização da estação fixa de fundeio (P1) próxima ao TPSL.



4.1.2. Característica morfológicas

A região do CEM faz parte de um conjunto de reentrâncias, com uma linha de costa que apresenta extensas planícies costeiras que podem ser observadas durante a baixa-mar, as quais contém manguezais (principalmente na porção leste) os quais que ocupam uma área de aproximadamente 5.414 km². As características geomorfológicas se apresentam resumidamente em trechos da costa compostos que variam entre praias dissipativas de substrato arenoso e falésias sedimentares (El-Robrini *et al.* 2018; Souza Filho, 2005).

4.1.3. Características oceanográficas

Além de ser o único estado do Nordeste com uma parcela de sua área coberta por floresta amazônica, o Maranhão ainda conta com o segundo maior litoral do país em extensão devido suas reentrâncias. Nesta região mais ao norte do estado está localizado o Golfão Maranhense que é constituído pelas baías de

São José, Arraial e pelo CESH (Souza Filho, 2005). Segundo Teixeira; Sousa (Filho?) (2009), o golfo faz parte das regiões tropicais úmidas, as quais se estendem entre as latitudes 15°N e 15°S. Estes ambientes são de grande importância para o ecossistema num todo, pois neles estão contidos metade da água doce, partículas e solutos oriundos do oceano (Miranda *et al*, 2002). Dessa forma podemos classificar a região do Golfo Maranhense como um estuário seguindo as definições de Miranda *et al*. (2002) com a região do CESH fazendo parte de um conjunto de estuários e reentrâncias possuindo cerca de 5.414 km² de manguezais (Souza Filho, 2005).

A respeito da hidrodinâmica, a região é controlada por variações de maré com regime semi-diurno (duas marés altas e duas marés baixas em um dia lunar), com intervalos de 6,2 horas entre estofas consecutivas bem como alturas máximas de aproximadamente 7 metros o que nos permite caracterizar o CESH como um ambiente de macromaré e bem misturado (Feitosa, 1989).

A ocorrência de diversos fenômenos naturais como escoamento fluvial, vento, morfologia, entre outros, certamente exercem grande influência sobre a dinâmica do local. As correntes são intensas e podem atingir velocidades máximas de até 2,75 m/s⁻¹, sendo as maiores intensidades observadas no canal de acesso a área portuária. É possível observar também que as correntes apresentam uma assimetria das intensidades entre maré vazante e enchente, onde geralmente, as correntes devem se manter praticamente normais a costa, nos sentidos nordeste na vazante e sudoeste na enchente (Hayes, 1975; Morais, 1977; Perreira & Harari, 1995; Samaritano *et al*, 2013; Molion & Bernardo, 2002).

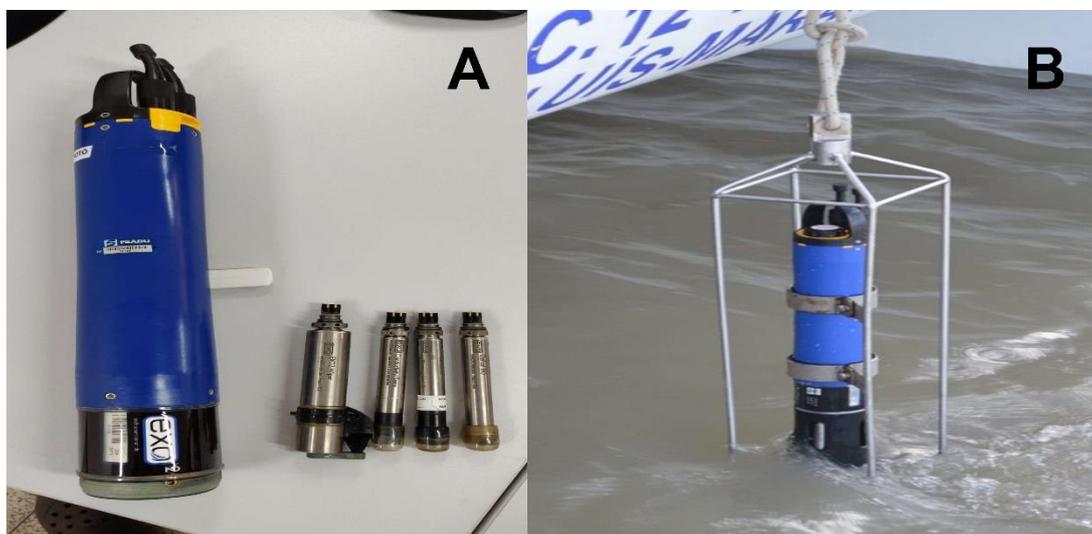
4.2. Aquisição de Dados

Foi considerada uma estação amostral fixa (P1) para aquisição dos parâmetros físico-químicos da água, bem como a concentração de metais (fração dissolvida e total) e MPS. A abordagem escolhida para a amostragem foi do tipo Euleriana, a qual considera o fluxo que passa em um determinado ponto de controle fixo em um dado volume no espaço, em um intervalo de tempo, dessa forma, foram realizadas medições a cada uma hora durante os ciclos completos de maré (~13 horas) na sizígia e na quadratura do mês de abril de 2019 (sizígia dia 05 e 06; quadratura dia 13 e 14).

4.2.1. Variáveis Físicas e Químicas

As variáveis de estado (temperatura e salinidade) e oxigênio dissolvido (OD) foram adquiridas com auxílio de um CTD (*Conductive-Temperature-Depth*) (EXO2) (figura 2) com amplitude de medição dos sensores de temperatura entre -5°C e 40°C , condutividade entre 0 e 90 mS cm^{-1} e pressão entre 0 e 200 dbar (figura 2). A frequência de aquisição dos dados pelo CTD foi de 15 Hz. O aparelho foi utilizado como uma unidade autônoma, onde os dados foram armazenados na memória do equipamento e, quando era retirado da água, os dados foram descarregados, passando por um controle de qualidade inicial. As lacunas foram preenchidas através do uso de uma interpolação linear. Apenas os perfis que tiveram um nível de interpolação menores ou iguais a 5% foram considerados na análise. Apenas os dados obtidos durante a descida do CTD foram considerados, pois o processo de subida do aparelho é considerado mais turbulento que o processo de descida, gerando perturbações na estratificação original da coluna d'água.

Figura 2 - Equipamento EXO2 desmontado e seus sensores; b) Equipamento em uso no campo.

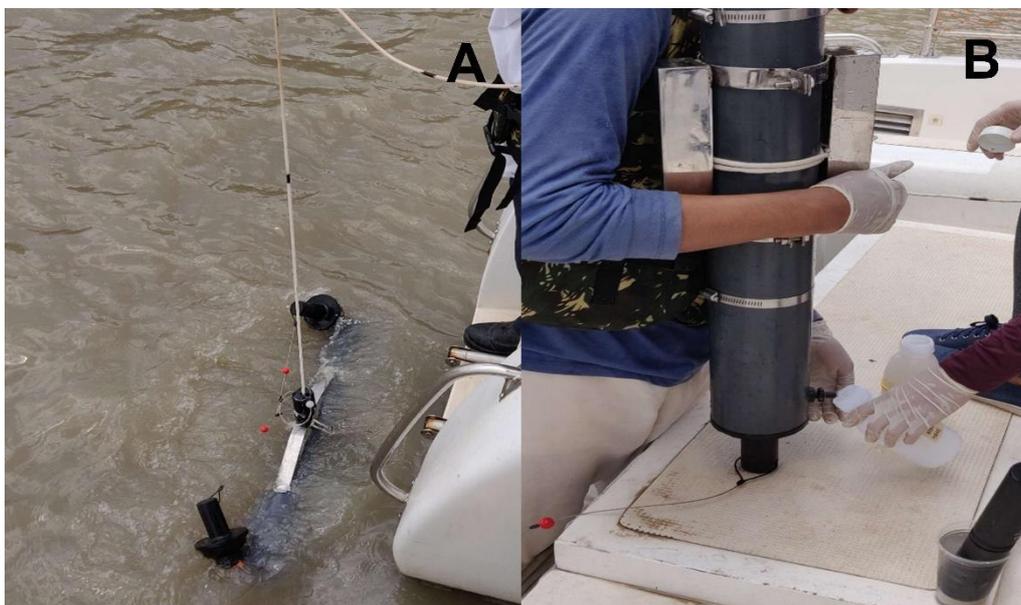


4.2.2. MPS

Simultaneamente a aquisição dos dados das variáveis de estado, foram realizadas as amostragens de água inicialmente na camada superficial (0,5 metros abaixo da superfície da água) e posteriormente na camada inferior (1,0 metro acima do fundo). As amostras foram obtidas com uma garrafa do tipo van

Dorn de 5 L (figura 3), na qual foram recolhidos dois frascos de polietileno com volume de 0,5 L para cada profundidade amostrada. As amostras foram mantidas refrigeradas no gelo e transferidas, após a campanha, para um freezer até que a análise de MPS fosse realizada. Os procedimentos para a determinação do MPS foram de acordo com metodologias descritas por Strickland & Parsons (1972) e APHA (2005) pelo método 2540D por medidas gravimétricas. Os filtros utilizados foram da marca Millipore, modelo AP040.

Figura 3 - Garrafa de van Dorn a) Aquisição do material em Superfície, b) Acondicionamento nos frascos de polietileno.



4.2.3. Metais pesados

Amostras de água foram coletadas em duplicata nas camadas superficial (1 m da superfície) e fundo (1 m do fundo), com auxílio de uma garrafa oceanográfica tipo van Dorn, a cada hora, durante 13h (H1 a H13) em duas situações de maré (sizígia e quadratura). Para as análises de metais na água, as amostras foram divididas entre fração total (amostra bruta) e dissolvida (amostra filtrada 0,45 μm) e acondicionadas em frascos previamente limpos e preservadas com HNO_3 ($\text{pH} < 2,0$) até o momento da análise (APHA, 2005). As amostras foram mantidas refrigeradas (4°C) até o envio para o laboratório da Bioagri Ambiental Ltda.

As amostras foram determinadas por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICPMS) segundo SMWW, 22a Edição (2012)

Método 3125 B / Preparo: EPA 3010 A: 1992 e EPA 3005:1992. Todas amostras foram analisadas em duplicata sendo que o coeficiente de variação (CV) foi calculado para cada elemento e, em conjunto com a amplitude de variação total dos dados (faixa de valores), serviram de critério para eliminar dados espúrios (*outliers*).

4.3. Análise de dados

4.3.1. Análise Permutacional de Variância (PERMANOVA) e Análise de Componentes Principais (PCA)

As dissimilaridades dos dados ambientais e suas variações sob as condições de maré de sizígia e quadratura no TPSL foram analisadas através da análise multivariada permutacional de variância (PERMANOVA). Os dados foram previamente normalizados e as análises foram baseadas em uma matriz de distância Euclidiana, com 999 permutações e testes com nível de significância $p < 0,05$. Para a matriz de dados considerou-se os fatores fixos: “Evento de maré” (Quadratura e Sizígia), “Ciclo de maré” (Enchente e Vazante) e “Profundidade” (Superfície e fundo) com dois níveis. O teste *Pair-wise* da análise foi aplicado para evidenciar o comportamento das variáveis em relação a interação entre estes fatores.

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi aplicada em uma matriz de 11 variáveis no total expressando associações entre os metais (particulado e dissolvido) e as variáveis físicas e químicas bem como a variação do nível de maré considerando em uma PCA apenas os dados obtidos durante o monitoramento na maré de sizígia e na outra os dados obtidos durante a maré de quadratura.

Para estas duas análises o pacote PRIMER 6 & PERMANOVA+ foi utilizado segundo métodos de Anderson, (2001) e Clarke & Gorley, (2006).

5. RESULTADOS

5.1. Permanova e Pair-Wise Tests

A análise PERMANOVA demonstrou que os parâmetros físicos e químicos foram significativos ($p < 0,05$) em relação aos eventos de maré (sizígia e quadratura), ciclo de maré (baixa-mar e preamar), e profundidade (superfície e fundo), evidenciado maior distinção dos dados em relação aos eventos de maré [$F = 15,71$; $p = 0,00$].

A interação entre os fatores evento de maré e ciclo de maré também apresentou um efeito significativo sobre a variação das concentrações dos metais ($p < 0,05$), o qual o teste *Pairwise* mostrou que tanto os dados da 'vazante' quanto da 'enchente' diferem significativamente em ambos os eventos de maré ($p = 0,00$). Na sizígia se mostrou significativamente diferente em relação aos parâmetros físicos e químicos, bem como os metais pesados da enchente e da vazante com $p = 0,04$, ao passo que na quadratura essa diferença foi ainda mais significativa entre os dois ciclos de maré com $p = 0,02$ (Tabela 4).

Tabela 1 – PERMANOVA para os dados físicos, químicos e metais, considerando os ‘Eventos de maré’, ‘Ciclo de maré’ e ‘Profundidade’ com teste *Pairwise* para sua interação. Valores significativos em negrito.

PERMANOVA					
<i>Fatores e interações</i>	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>Pseudo-F</i>	<i>P(MC)</i>
Evento de maré	1	131,28	131,28	15,71	0,00
Ciclo de maré	1	18,99	18,99	2,27	0,03
Profundidade	1	42,58	42,58	5,09	0,00
Evento de maré x Ciclo de maré	1	27,37	27,37	3,27	0,01
Evento de maré x Profundidade	1	8,95	8,95	1,07	0,33
Ciclo de maré x Profundidade	1	7,40	7,40	0,89	0,50
Evento de maré x Ciclo de maré x Profundidade	1	7,04	7,04	0,84	0,51
Res	44	367,77	8,36		
Total	51	612,00			

PAIR-WISE TESTS		
<i>‘Evento de maré x Ciclo de maré’</i>		
<i>Grupos de níveis do fator ‘Ciclo de maré’</i>	<i>t</i>	<i>P(MC)</i>
Sizígia, Quadratura (Vazante)	3,47	0,00
Sizígia, Quadratura (Enchente)	2,73	0,00

<i>Grupos de níveis do fator ‘Evento de maré’</i>		
<i>Vazante, Enchente (Sizígia)</i>	<i>t</i>	<i>P(MC)</i>
Vazante, Enchente (Sizígia)	1,67	0,04
Vazante, Enchente (Quadratura)	1,66	0,02

5.2. Variáveis físicas e químicas

As variáveis físicas e químicas foram monitoradas durante um ciclo de maré (13h), sendo a média, bem como os valores mínimos e máximos, das medições durante a sizígia e quadratura, expressas na tabela 2.

Tabela 2 – Valores de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Salinidade (g kg^{-1}), OD (mg L^{-1}) e MPS (mg L^{-1}) monitorados no fundeio (13h) durante as marés de sizígia e quadratura.

Var.	Maré	Média	Mín.	Máx.	s	CV%
Temp.	Siz.	28,87	28,65	29,12	32,5	1,125
	Quad.	29,00	28,67	29,12	0,1	0,003
Sal.	Siz.	20,31	19,51	20,71	0,38	0,019
	Quad.	18,41	17,29	19,12	0,62	0,034
OD	Siz.	6,52	6,30	6,80	0,14	0,022
	Quad.	6,53	6,30	6,85	0,15	0,023
MPS	Siz.	144,65	76,60	222,30	32,5	0,224
	Quad.	182,15	63,20	339,60	60,9	0,334

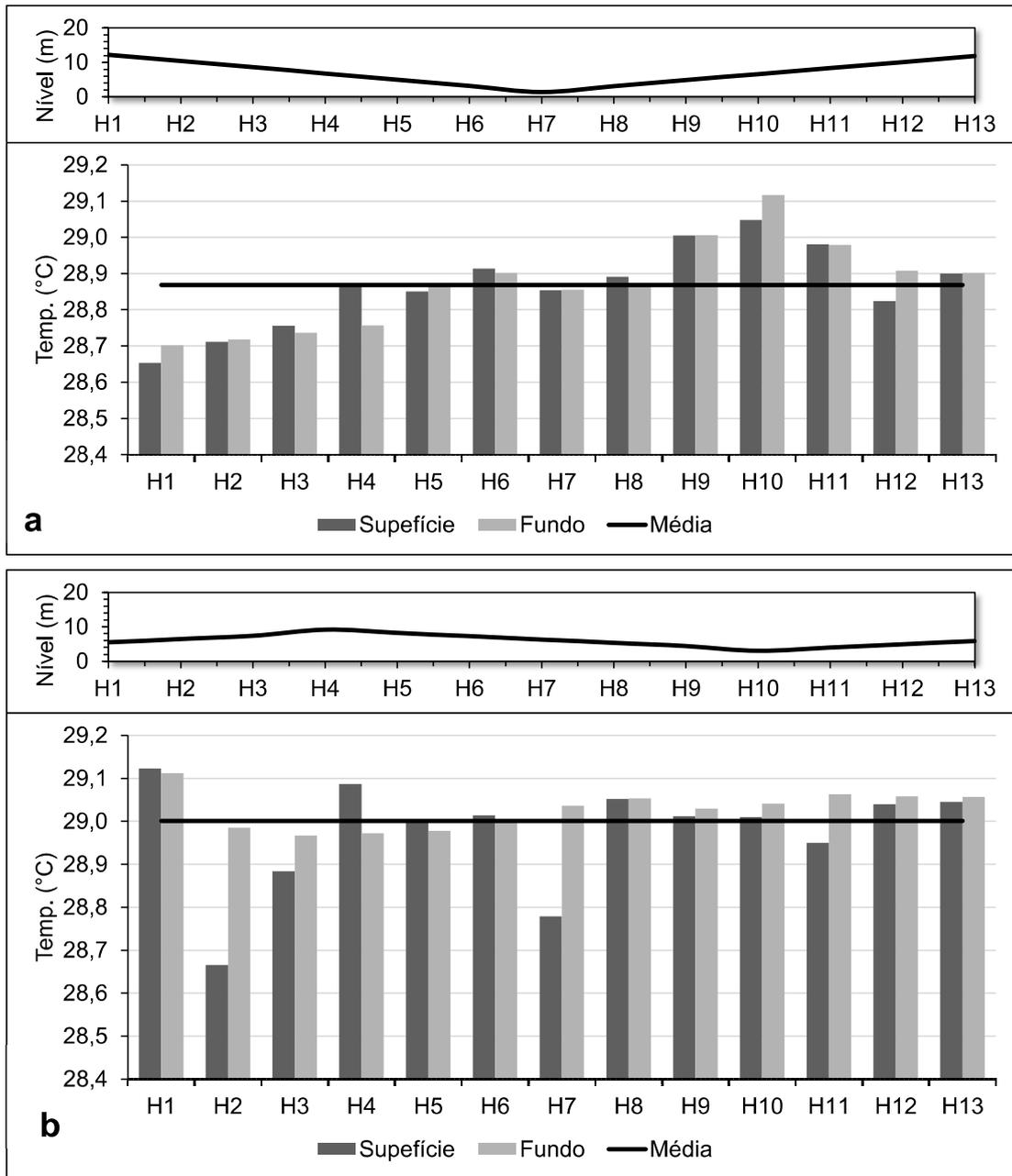
5.2.1. *Temperatura*

O perfil temporal de temperatura apresentou uma média de 28,87 °C (tabela 2) e uma variação de 28,65 a 29,12 °C na maré de sizígia (figura 4a), enquanto que na quadratura a média foi de 29 °C (tabela 2) e a variação foi de 28,67 a 29,12 °C (figura 4b)

O monitoramento da temperatura demonstrou pouca variação já que as amostras foram coletadas no período das 19:00 as 7:00 onde não ocorre grande influência do sol sobre a temperatura da água. Maia (2018) observou uma variação de salinidade de 28,6 a 29,05 °C durante um monitoramento temporal de 13h, e Lopes (2018) descreveu a temperatura variando de 28,5 a 29,9 em um monitoramento espacial no CESM corroborando com os valores observados neste trabalho onde se mantém uma amplitude térmica de aproximadamente 1,5 °C.

Para os metais, a temperatura da água torna se um fator importante a partir do momento em que é capaz de alterar a propriedades físicas da água da água, como a viscosidade que diminui com temperaturas mais altas o que proporciona maior velocidade em processos como a adsorção e floculação (Jimenes et al., 2004).

Figura 4 - Perfil temporal de temperatura (°C) em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).



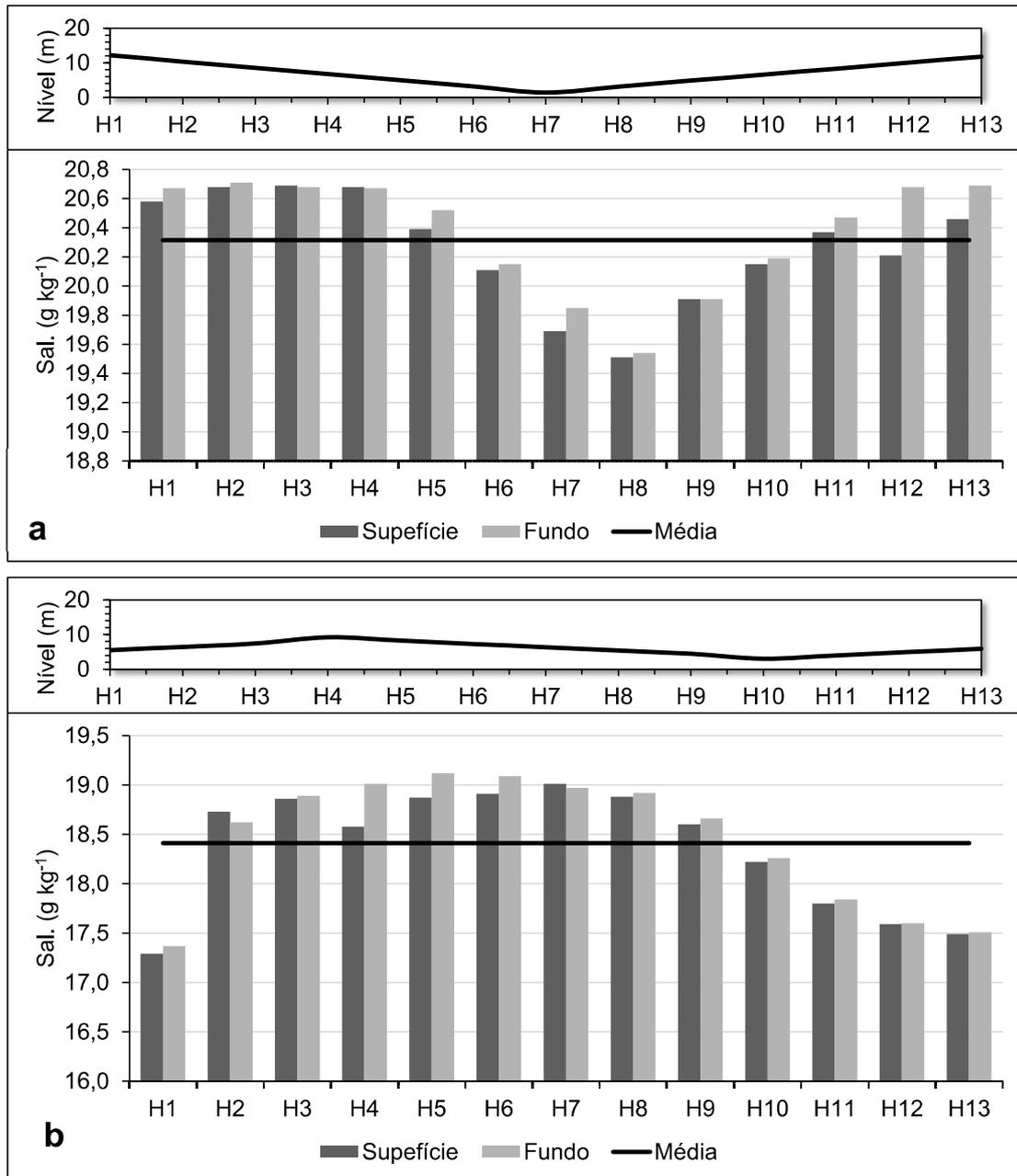
5.2.2. Salinidade

A salinidade apresentou uma média de 20,31 g kg⁻¹ com variação 19,51 a 20,71 g kg⁻¹ na maré de sizígia (figura 5a), na quadratura a média foi de 18,41 g kg⁻¹ com mínimo de 17,29 e máximo de 19,12 g kg⁻¹ (figura 5b) (tabela 2).

Em ambas marés a salinidade indicou a predominância de águas salobras segundo a classificação da Resolução CONAMA 357/2005 par águas salobras classe 1. Este perfil temporal apresentou resultados esperados onde foi fortemente influenciado pela variação da maré onde as maiores salinidades foram observadas na preamar e as menores na baixa-mar. Maia (2018) observou uma variação salina de 28,5 a 31,6 g kg⁻¹ associado também a variação do volume de água do mar, modulado pela maré mista.

A salinidade é um fator que possui forte influência sobre a disponibilidade dos metais tanto na coluna d'água quanto no solo, assim como a própria concentração dos metais e características da água como acidez e potencial redox (Bayen, 2012). A quantidade de sais na água destaca-se por sua capacidade de aumentar a mobilidade dos metais, seja por complexação de ânions derivados do sal com metais, ou via competição de cátions derivados de sal com espécies de metais pesados (hatje et al., 2003; Acosta et al., 2011).

Figura 5 - Perfil temporal de salinidade (g Kg^{-1}) em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).



5.2.3. Oxigênio Dissolvido

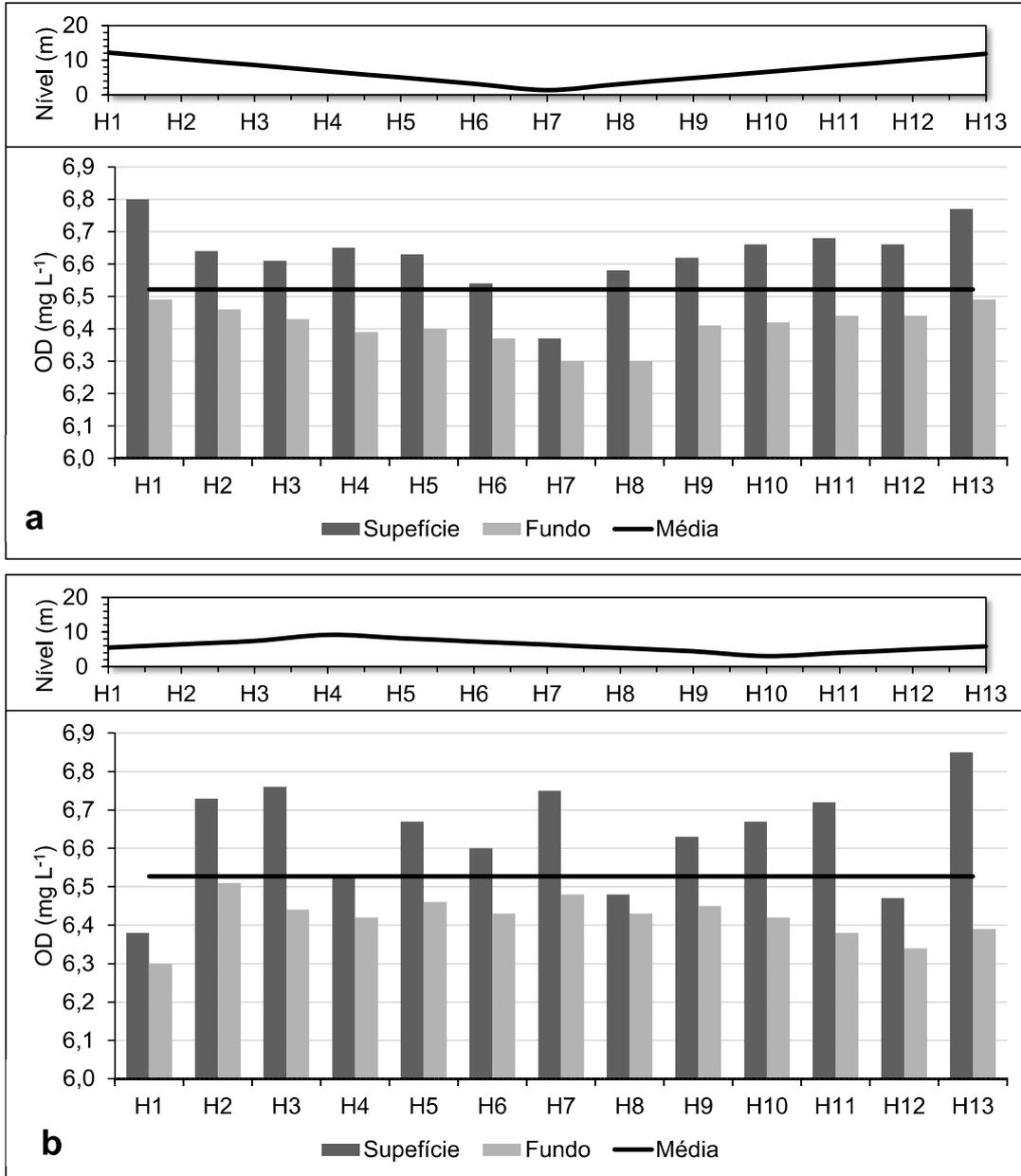
As concentrações de OD amostradas durante o fundeio na maré de sizígia apresentaram uma média de 6,52 mg L⁻¹ e uma variação de 6,3 a 6,8 mg L⁻¹ (figura 6a). Já na maré de quadratura a média foi de 6,53 mg L⁻¹ e a variação de 6,3 a 6,8 mg L⁻¹ (figura 6b) (tabela 2).

Os maiores valores foram observados na superfície e os menores no fundo, as concentrações de oxigênio dissolvido estiveram dentro dos valores padrões estabelecidos pela resolução CONAMA 357 (Brasil, 2005) tanto na maré de sizígia, quanto quadratura, sendo que os maiores valores foram observados na superfície, onde ocorrem os processos de trocas gasosas com a atmosfera (difusão) além do fato de a produção primária ocorrer de forma mais consistente na superfície. Esta variável também apresentou uma variação de concentrações fortemente influenciada pela variação do nível da maré tanto na superfície quanto no fundo.

Araujo (2018) realizou um monitoramento espacial na zona portuária e observou que os valores de OD variaram de 2,01 a 6,86 mg L⁻¹ na coluna d'água, com valor máximo próximo ao observado neste trabalho.

A quantidade de oxigênio dissolvido na água também é um fator que deve influenciar no comportamento dos elementos metálicos, uma vez que Balistrieri (1994) conseguiu observar que o gradiente de OD na coluna d'água é capaz de afetar a especiação de elementos dissolvidos acima e abaixo da interface óxica/anóxica para elementos com múltiplos estados de oxidação através de reações redox. Stumm e Morgan (1996) ao avaliar o comportamento do Zinco, por exemplo, observaram que a capacidade que os óxidos metálicos possuem de adsorver elementos traço, resultam na captação e liberação de elementos associados durante transformações através de fronteiras redox.

Figura 6 - Perfil temporal de OD em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia (a) e quadratura (b).



5.2.4. Material Particulado em Suspensão

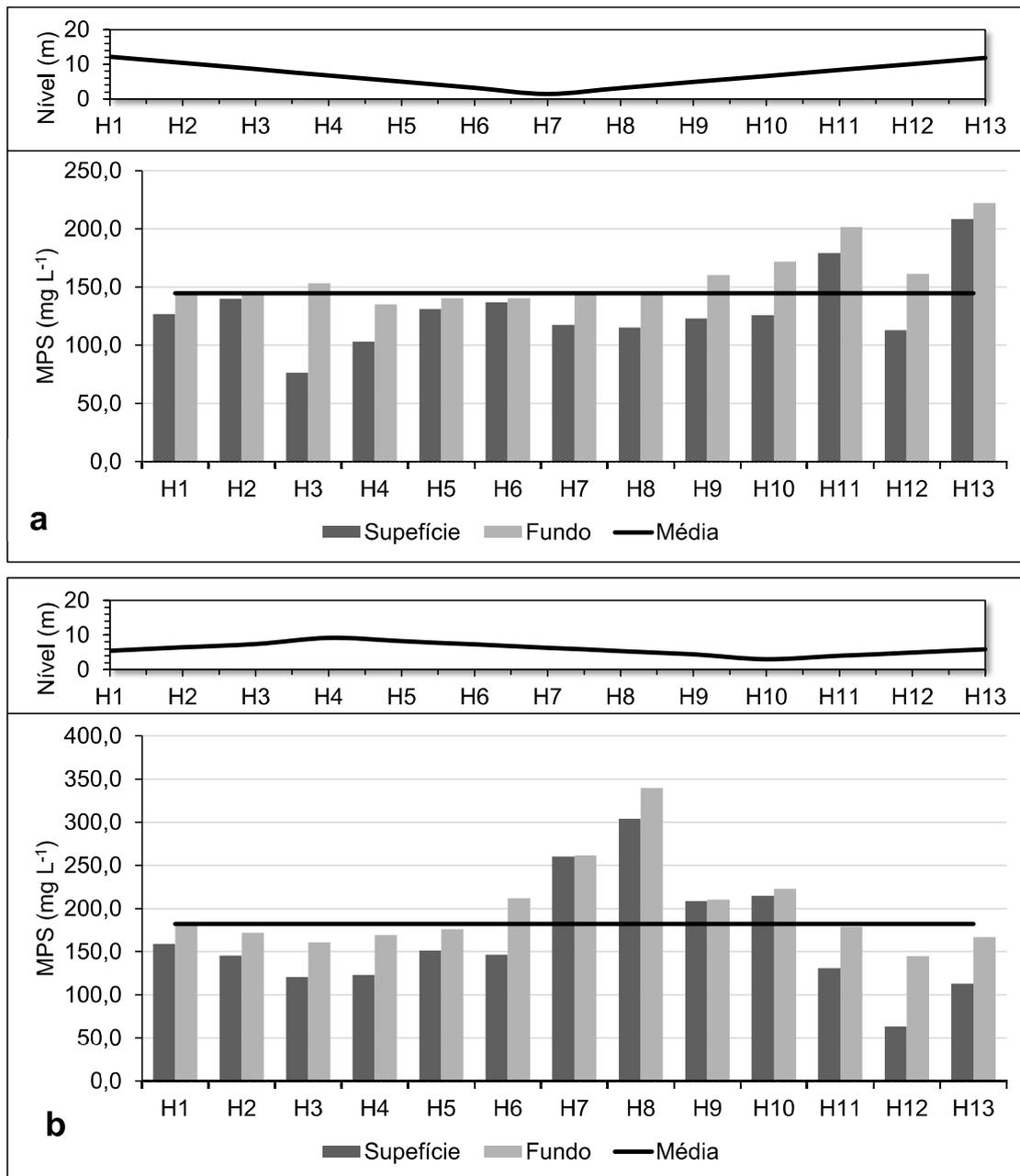
O MPS mostrou uma média de 144,65 mg L⁻¹ e variação de 76,6 a 222,3 mg L⁻¹ na maré de sizígia (figura 7a), na quadratura a média foi de 182,15 mg L⁻¹ o valor mínimo de 63,2 e máximo de 339,6 mg L⁻¹ (figura 7b) (tabela 2).

Foi observado um comportamento similar entre as marés de sizígia e quadratura, onde os maiores valores se encontravam no fundo e os menores na superfície o que pode ser explicado pela ressuspensão do sedimento de fundo pois o ambiente possui, segundo Samaritano *et al.* (2013), uma alta hidrodinâmica principalmente na área do canal de acesso ao terminal portuário.

Maia (2018) observou em seu monitoramento uma variação de MPS de 108 a 880,6 mg L⁻¹, valores bem acima em relação ao monitoramento deste trabalho provavelmente devido o período do monitoramento que foi realizado durante a estiagem no mês de setembro de 2017, porém o padrão que se observou com maiores valores obtidos junto ao fundo no início da enchente foi mantido. Os valores observados por Maia (2018) também foram associados a ressuspensão ocasionada pela atuação da onda de maré estuário acima.

O MPS também apresenta importantes funções na ciclagem dos metais nos estuários, visto que de modo geral, esses ambientes possuem elevadas concentrações de partículas em suspensão na coluna d'água ou até mesmo sedimentadas. A coagulação destas partículas leva à formação de aglomerados (materiais orgânicos e inorgânicos associados por fracas forças de adsorção), agregados (partículas inorgânicas associadas por fortes forças inter e intramoleculares) e flocos (material biogênico associados por forças eletroquímicas) (Du Laing *et al.*, 2009). Estes processos de coagulação por sua vez, tendem a ganhar força na zona de máxima turbidez já que as concentrações de MPS também são intensificadas, conseqüentemente ocorrem também maiores taxas de sedimentação, maior atividade microbiana que devem influenciar fortemente o ciclo do carbono e dos metais (Hobbie, 2000). O material particulado em suspensão (MPS) e os sedimentos são o principal meio de associação e acumulação dos metais e, por isso, são muito utilizados em estudos de qualidade ambiental (Horowitz, 2008).

Figura 7 - Perfil temporal de MPS em um ciclo de maré (13h) durante a Sizígia (a) e Quadratura (b).



5.3. Metais na água

A concentração das frações dos elementos metálicos Al, Fe, Mn, Zn e Cu quantificados durante o fundeio (13h), sob as condições de maré de Sizígia e Quadratura, estão descritos na tabela 3 em função dos valores médio, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação.

Tabela 3 – Valores (mg L^{-1}) de Al, Fe, Mn, Zn e Cu nas frações particulada, dissolvida e total durante 13h de fundeio na área do TPSL durante as marés de Sizígia e Quadratura. CV% = Coeficiente de Variação. LQ = Limite de quantificação do método ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$).

Metal	Maré	Fração	Méd.	Mín.	Máx.	S	CV%
Al	Siz	Particulado	4,305	1,842	7,191	1,391	32%
		Dissolvido	0,085	0,034	0,248	0,052	62%
		Total	4,390	1,925	7,300	1,400	32%
	Quad	Particulado	0,200	0,006	0,431	0,101	50%
		Dissolvido	0,042	0,020	0,062	0,008	18%
		Total	0,242	0,025	0,475	0,102	42%
Fe	Siz	Particulado	5,566	2,011	12,697	2,471	44%
		Dissolvido	0,068	0,026	0,117	0,023	33%
		Total	5,634	2,065	12,765	2,476	44%
	Quad	Particulado	6,044	0,416	11,572	2,375	39%
		Dissolvido	0,193	0,103	0,363	0,065	33%
		Total	6,237	0,703	11,675	2,358	38%
Mn	Siz	Particulado	0,070	0,017	0,165	0,038	54%
		Dissolvido	0,005	< LQ	0,064	0,013	278%
		Total	0,075	0,017	0,208	0,044	59%
	Quad	Particulado	0,076	0,010	0,183	0,042	55%
		Dissolvido	0,014	< LQ	0,052	0,016	108%
		Total	0,090	0,010	0,183	0,040	45%
Zn	Siz	Particulado					
		Dissolvido			< LQ		
		Total					
Cu	Quad	Particulado					
		Dissolvido			Amostra única (0,011)		
		Total					
Cu	Siz	Particulado					
		Dissolvido			< LQ		
		Total					
Cu	Quad	Particulado					
		Dissolvido			< LQ		
		Total					

5.3.1. Alumínio

O Al particulado apresentou média de $4,305 \text{ mg L}^{-1}$, e variação de $1,842$ a $7,191 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 3), seguindo um padrão inversamente proporcional ao nível da maré de sizígia com os valores mais altos na baixamar e os menores na preamar (figura 8). Enquanto que na maré de quadratura, os valores foram bem abaixo, com média de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e variação de $0,006$ a $0,431 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 3), no entanto foi observado o mesmo padrão temporal de variação da concentração de Al em relação ao nível da maré (figura 9).

A fração dissolvida apresentou média de $0,085 \text{ mg L}^{-1}$, máximo de $0,0248 \text{ mg L}^{-1}$ e mínimo de $0,034 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 3) na maré de sizígia. Sendo que nos tempos H7 (superfície), H8 (fundo), H10 (superfície), H11(superfície) e H12 (fundo) as concentrações ficaram acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras classe 1 ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) (figura 8). Já para a maré de quadratura, a fração dissolvida do Al apresentou média de $0,042 \text{ mg L}^{-1}$, mínima de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ e máxima $0,062 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 3), e em nenhum momento o limite da RESOLUÇÃO foi ultrapassado (figura 9). Em relação ao perfil de oscilação temporal, é importante destacar que a fração dissolvida não seguiu o mesmo padrão de oscilação da fração particulada em relação ao nível da maré.

Os níveis de Al quantificados na fração total apresentaram média de $4,390 \text{ mg L}^{-1}$ e variação de $1,925$ a $7,3 \text{ mg L}^{-1}$ para a maré de sizígia, enquanto que para a maré de quadratura, o resultado médio foi de $0,242 \text{ mg L}^{-1}$ e variação de $0,025$ a $0,0475 \text{ mg L}^{-1}$ (tabela 3).

Figura 8 - Concentração de Al na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.

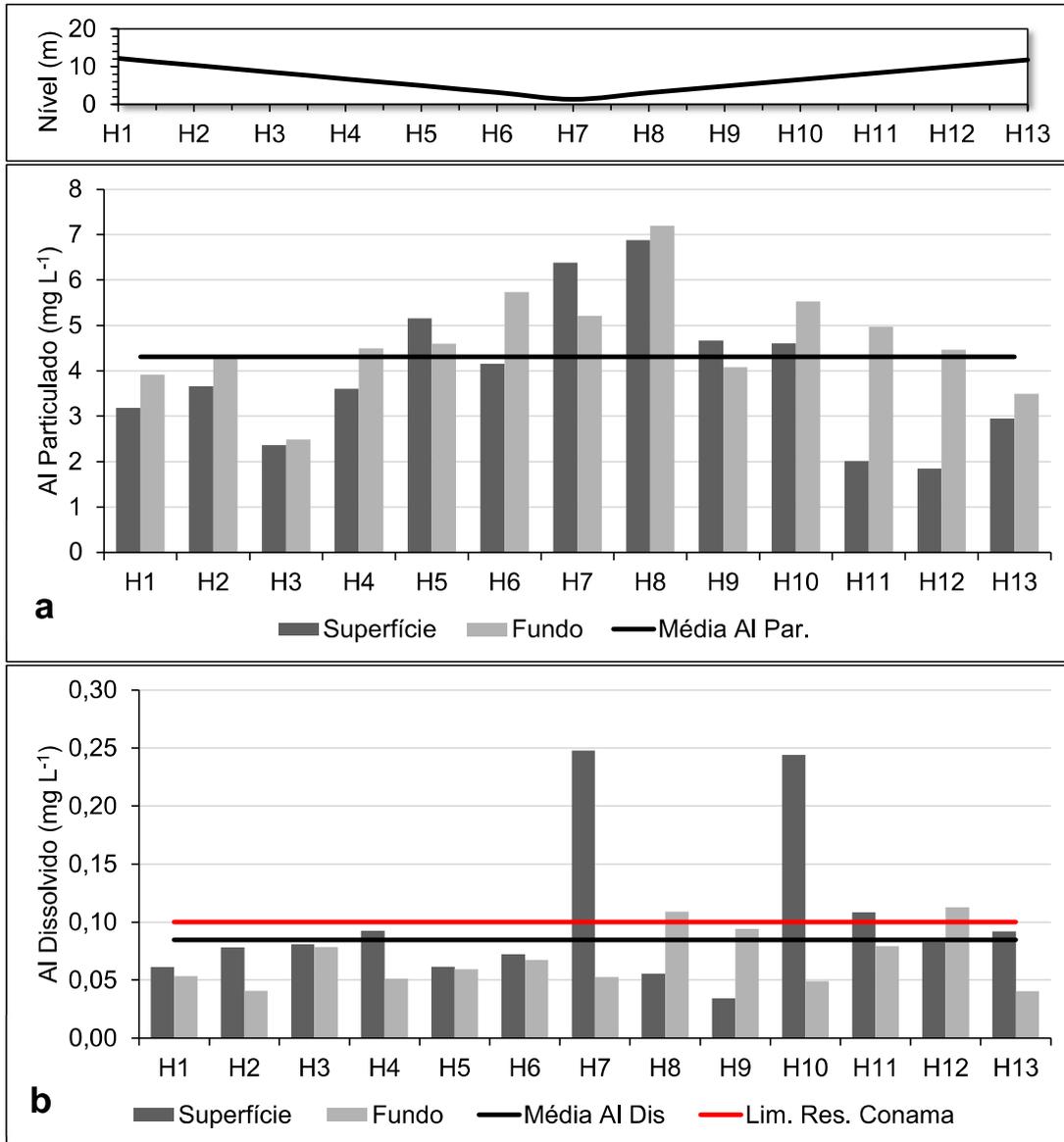
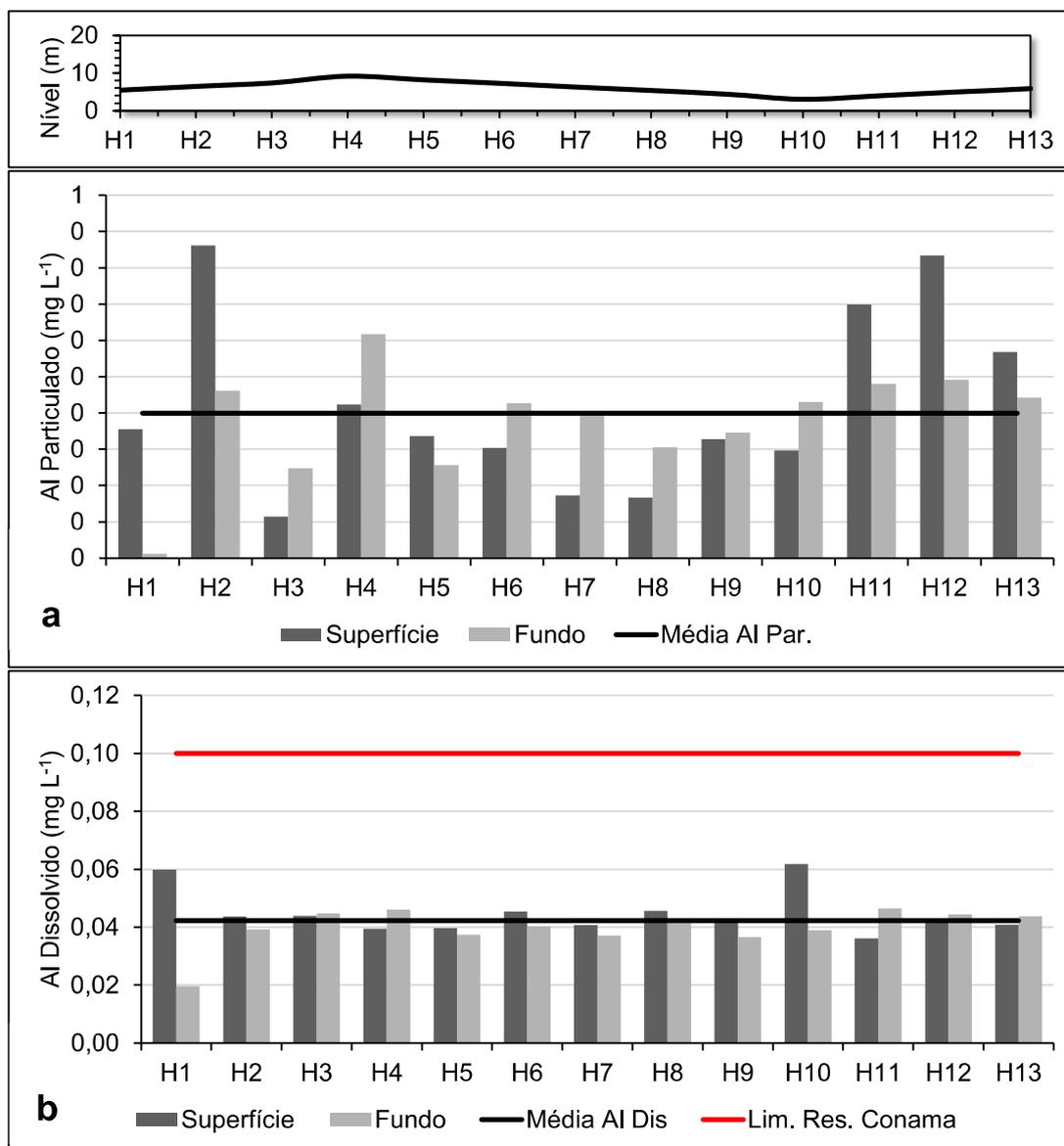


Figura 9 - Concentração de Al na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.



De modo geral, os níveis mais elevados de Al particulado observadas em função da baixamar, e os mais baixos na preamar, podem estar relacionadas a troca de compartimento sedimento/coluna d'água, através de processos redox, de sorção e solubilização de metais. Quando ocorre a diminuição da salinidade o metal aprisionado no sedimento se torna mais solúvel e susceptível a ressuspensão e floculação. Adicionalmente, o aumento da salinidade, diminui a solubilidade das partículas, e favorecendo a sedimentação do composto para o sedimento na preamar.

Segundo Miranda *et al.* (2012) as oscilações da maré na embocadura do estuário geram uma inclinação na superfície livre, e essa oscilação promove as correntes de maré enchente (estuário acima) e vazante (estuário abaixo). A ocorrência da mistura de águas produz diferenças de densidade ao longo do estuário gerando movimentos de cisalhamento com a camada de fundo. Souza (2006) indicou nesta área a ocorrência de maiores velocidades de corrente em no final da vazante e início da enchente, o que poderia proporcionar a ressuspensão do sedimento de fundo para a camada de mistura, que por sua vez pode ter ocasionado as maiores concentrações da fração dissolvida do Al.

O Alumínio é considerado um dos metais mais tóxicos para os ecossistemas aquáticos, especialmente em águas acidificadas onde neste caso os peixes possuem maior sensibilidade à toxicidade do alumínio do que os invertebrados aquáticos (Gensemer & Playle, 1999; Zahedi *et al.*, 2014).

5.3.2. Ferro

A fração particulada do Fe apresentou média de 5,566 mg L⁻¹ e variação de 2,011 a 12,697 mg L⁻¹ para a maré de sizígia, e média de 6,044 mg L⁻¹ com variação de 0,416 a 11,572 mg L⁻¹ para a maré de quadratura (tabela 3). Para esta fração, foi observado também um padrão de variação dos dados em relação ao nível da maré onde os maiores valores se concentram na baixamar e os menores na preamar (figura 10 e 11).

As concentrações da fração dissolvida apresentaram média de 0,068 mg L⁻¹, máximo de 0,117 mg L⁻¹ e mínimo de 0,026 mg L⁻¹ para a maré de sizígia, enquanto que na maré de quadratura a média foi de 0,193 mg L⁻¹ e a variação de 0,103 a 0,363 mg L⁻¹ (tabela 3). A resolução CONAMA 357/2005 estabelece limite de 0,3 mg L⁻¹ para concentração de Fe dissolvido em águas salobras classe 1. Sendo assim, este limite foi ultrapassado apenas 1 vez no tempo H10 na maré de quadratura (figura 11). Vale ressaltar que o mesmo padrão da fração particulada em relação ao nível da maré ocorreu na fração dissolvida.

Durante a maré de sizígia o Fe total apresentou média de 5,634 mg L⁻¹, e variação de 2,065 a 12,765 mg L⁻¹, enquanto que na maré de quadratura a média foi de 6,237 mg L⁻¹ e a variação de 0,703 a 11,675 mg L⁻¹ (tabela 3).

Figura 10 - Concentração de Fe na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.

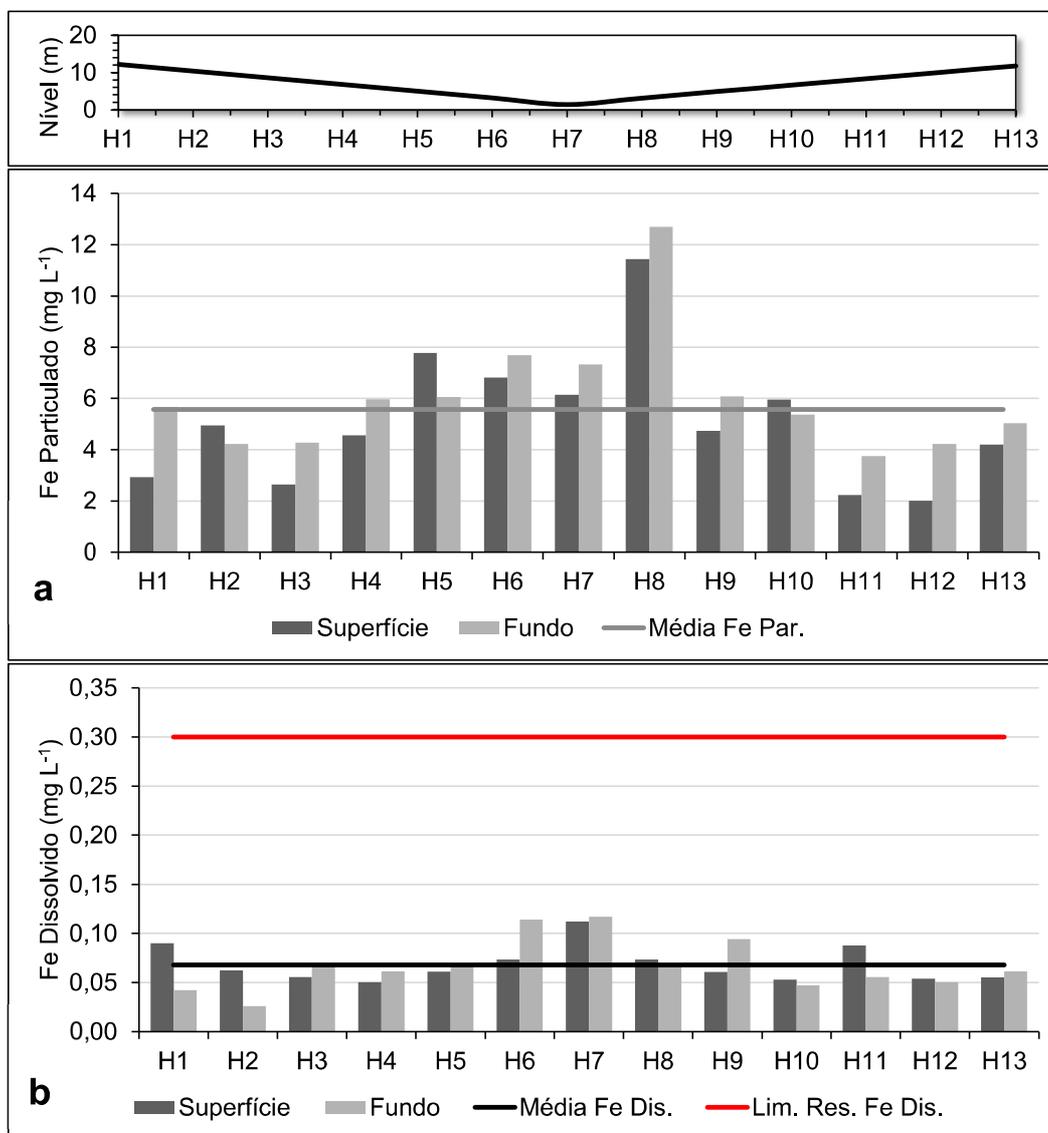
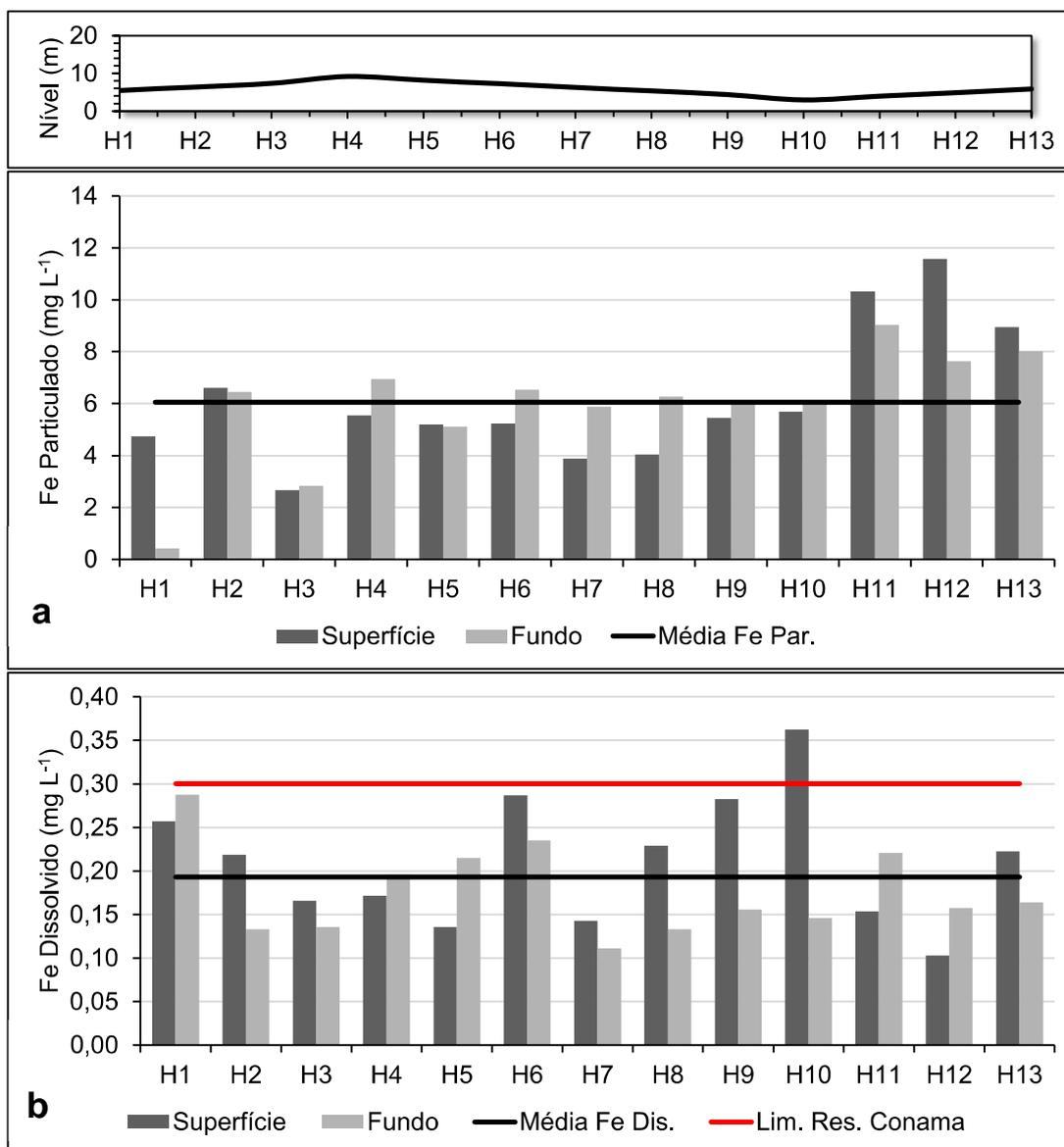


Figura 11 - Concentração de Fe na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.



A fração particulada do Fe apresentou o mesmo padrão do Al particulado, variando em função da baixa-mar e preamar. Os processos já citados anteriormente de troca de compartimento sedimento/coluna d'água, servem para explicar esta variação, assim como os processos de ressuspensão do sedimento de fundo explicam também a variação das concentrações de Fe em sua fração dissolvida.

O Ferro é um dos elementos essenciais para a vida na terra, pois exerce funções importantes no metabolismo dos seres vivos (Valls & Lorenzo, 2002), nos oceanos por exemplo, ele é considerado um micronutriente essencial para

processos biológicos (ex. crescimento de fitoplâncton) e atua como fator limitante para a produtividade primária. Algumas das principais fontes de Fe nos oceanos são a deposição (úmida e seca) da atmosfera, aporte de rios, sedimentos ressuspensos, e as fontes hidrotermais (Escoube *et al.*, 2009). Na área amostrada, a concentração de Fe na água em outros trabalhos foi relacionada com a atividade portuária como a logística de transporte e armazenamento de Fe e Mn bem como os processos de oxidação no casco da embarcação (Sousa, 2009 e Sá, 2014).

5.3.3. Manganês

O Mn particulado apresentou média de 0,070 mg L⁻¹, mínima de 0,017 mg L⁻¹ e máxima de 0,165 mg L⁻¹ durante a maré de sizígia, enquanto que na quadratura, a média foi de 0,076 mg L⁻¹, a mínima de 0,010 mg L⁻¹ e a máxima de 0,183 mg L⁻¹. Para esta fração, foi observado um padrão de variação temporal diária como o do Al, onde as maiores concentrações se apresentam principalmente na baixa-mar e as menores concentrações na preia-mar, sendo que este padrão se repetiu tanto na sizígia quanto na quadratura.

Para a fração dissolvida, os dados analisados apresentaram média de 0,005 mg L⁻¹ com valor mínimo abaixo do limite de quantificação do método e máximo de 0,064 mg L⁻¹ para a maré de sizígia. Na quadratura a média foi de 0,014 mg L⁻¹, com mínima também abaixo do limite de quantificação do método, e máximo de 0,052 mg L⁻¹ (tabela 3). Para esta fração não foi observado o mesmo padrão temporal diário visto na fração particulada (figura 12 e 13).

A fração total por sua vez, apresentou média de 0,075 mg L⁻¹, e variação de 0,017 a 0,208 mg L⁻¹ para a maré de sizígia. Para a maré de quadratura a média foi de 0,090 mg L⁻¹, e a variação de 0,01 a 0,183 mg L⁻¹ (tabela 3). Diferente dos outros metais anteriormente citados, a resolução CONAMA 357/2005 estabelece um limite para a fração total do Mn para águas salobras classe 1 que é de 0,1 mg L⁻¹, este limite foi ultrapassado durante a sizígia nos tempos H8 (superfície) e H9 (fundo), e na quadratura nos tempos H2, H11, H12, H13 (superfície) e H4, H11, H12, H13 (fundo). Um outro detalhe a ser destacado é que se pode observar que existe um padrão de variação dos dados em relação ao nível da maré bem como na fração particulada. Vale lembrar que Sá (2014) e

Sousa (2009) detectaram níveis elevados de Mn no CESM, porém estes não chegaram a ultrapassar os níveis da legislação.

Figura 12 - Concentração de Mn na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia.

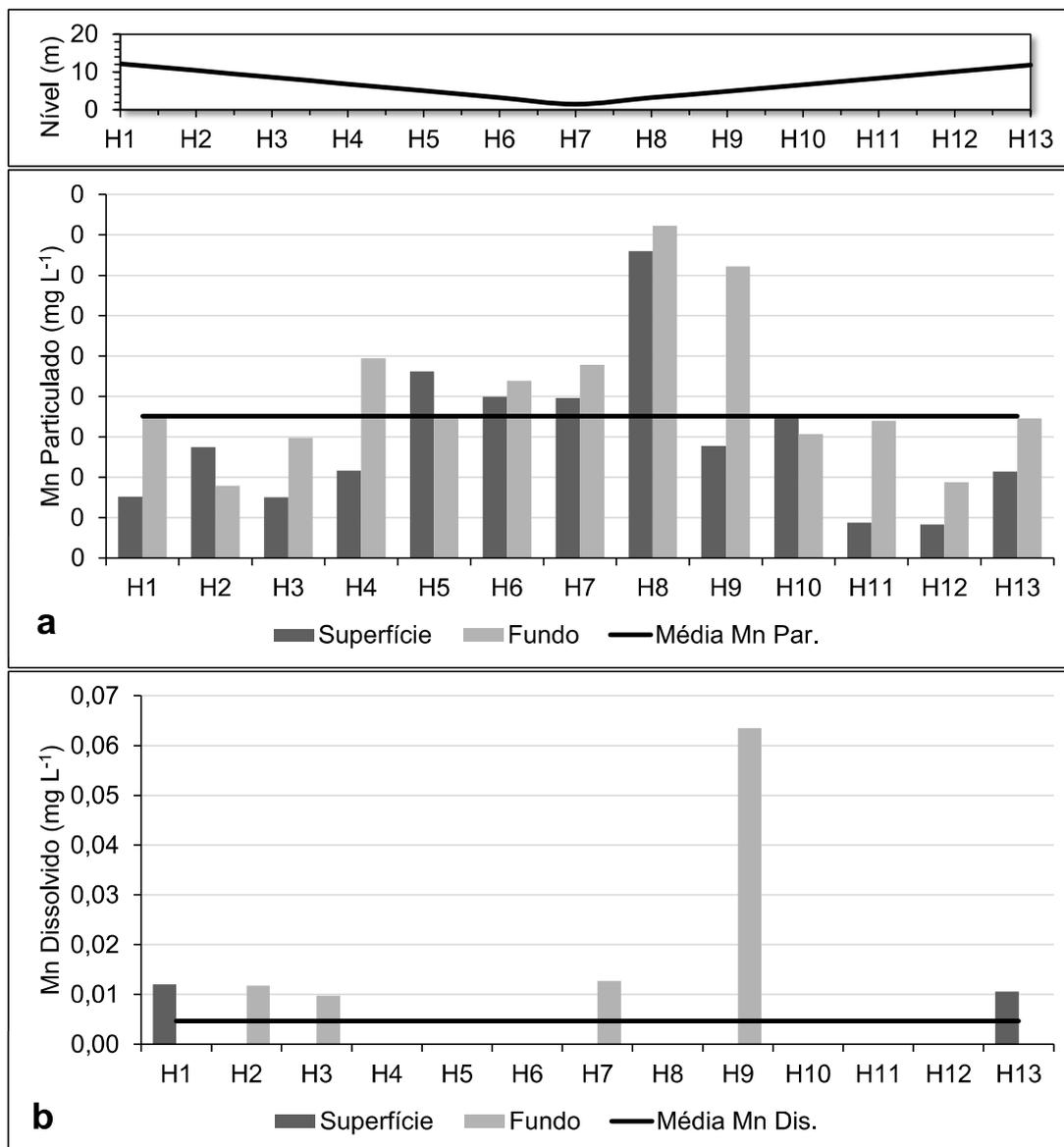


Figura 13 - Concentração de Mn na fração particulada (a) e dissolvida (b) em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Quadratura.

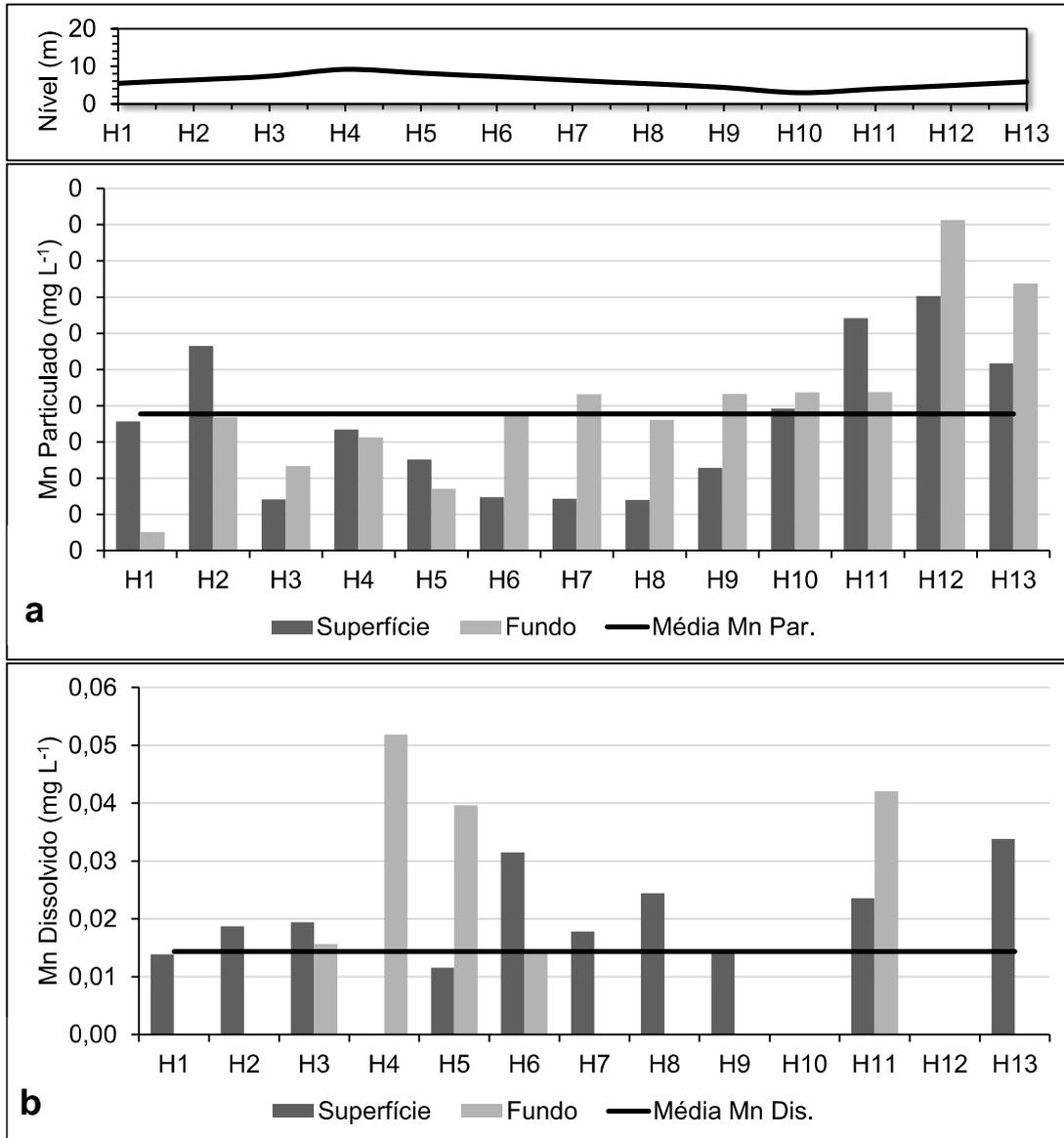
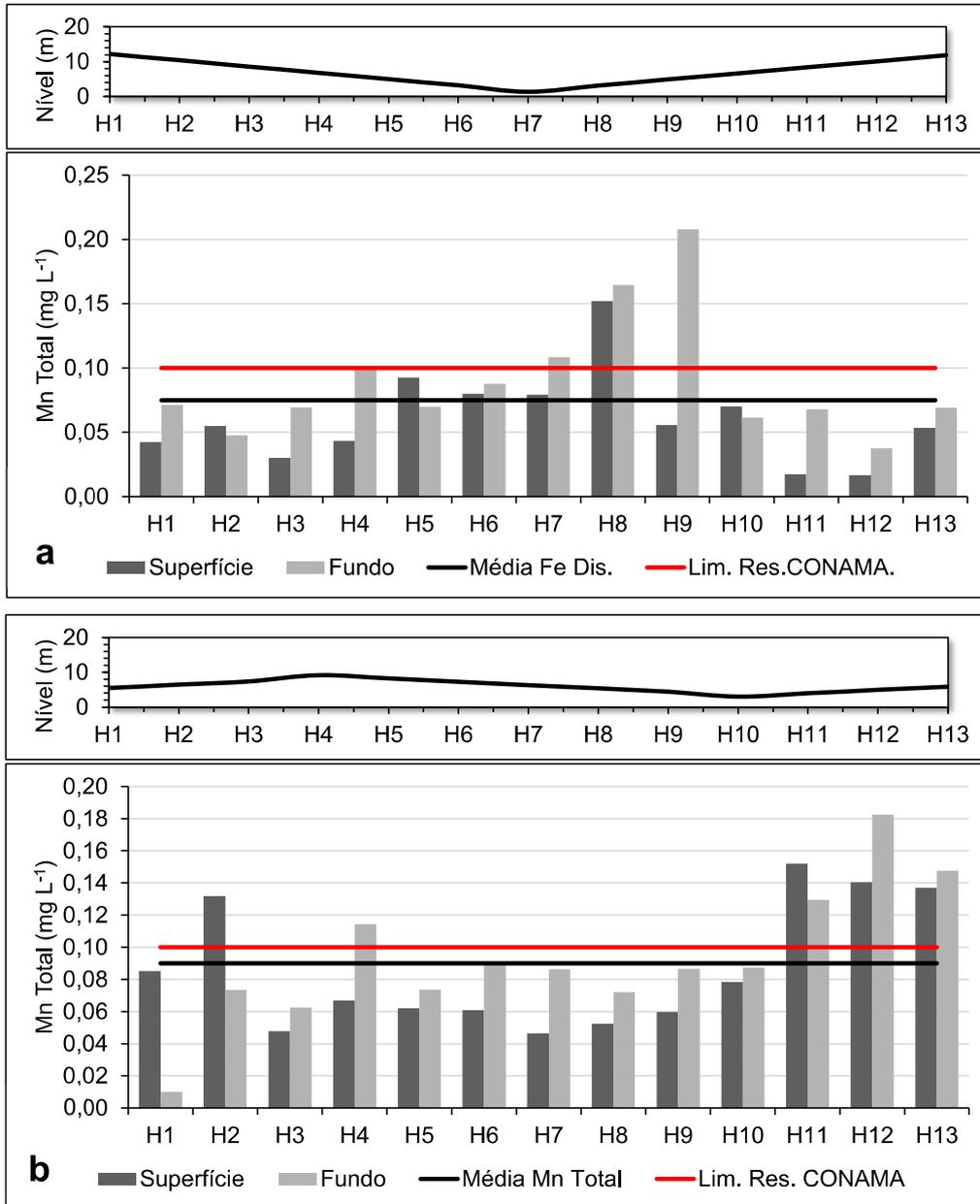


Figura 14 - Concentração de Mn na fração total em duas profundidades (superfície e fundo) analisados durante um ciclo de maré (13h) na área do TPSL durante a Sizígia (a) e Quadratura (b).



O padrão observado para as frações particuladas de Al e Fe também foi encontrado para o Mn particulado onde os efeitos de difusão, troca de compartimento sedimento/coluna d'água influenciaram na variação deste metal. A ressuspensão do sedimento de fundo também foi um fator que influenciou a variação das concentrações de Mn em sua fração dissolvida.

Assim como o Ferro, o Manganês também é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e exerce funções importantes como um dos minerais mais reativos do ambiente atuando significativamente em reações de adsorção, co-precipitação e redox, afetando os ciclos biogeoquímicos de vários nutrientes e contaminantes (Feng *et al.*, 2015 e Marengoni *et al.* 2013). Por exemplo, em sua fração dissolvida, o Mn chega a ser indispensável em várias reações metabólicas dos seres vivos além de compor inúmeras enzimas (metaloenzimas) (Freeland-Graves *et al.*, 2015 ou 2014????).

Segundo Hulten *et al.* (2017) algumas das possíveis fontes de Mn no oceano podem ser a deposição litogênica de poeira e advecção lateral da redução de sedimento. Em estuários como o CESM, as fontes são mais relacionadas a processos geoquímicos, como a dessorção de partículas suspensas, solubilização redutiva além dos processos de ressuspensão e difusão na interface água-sedimento (Morris *et al.*, 1982). Em contrapartida, os processos de retirada do Mn dissolvido estão relacionados a adsorção, floculação e precipitação (Feng *et al.*, 2015).

5.3.4. Zinco

Os níveis de Zn analisados em todas as frações durante as marés de sizígia e quadratura foram abaixo do limite de quantificação do método, a exceção do tempo H9 que apresentou concentração de 0,011 mg L⁻¹ tanto na fração particulada quanto no total, na maré de quadratura. Baixos níveis de Zn na água é esperada quando o ambiente estudado possui águas mais salinas (Bruland *et al.* 1979), por outro lado, em ambientes estuarinos com águas salobras é comum que se observe níveis mais elevados (Bryan & Langston, 1992) o que não foi o caso deste trabalho.

5.3.5. Cobre

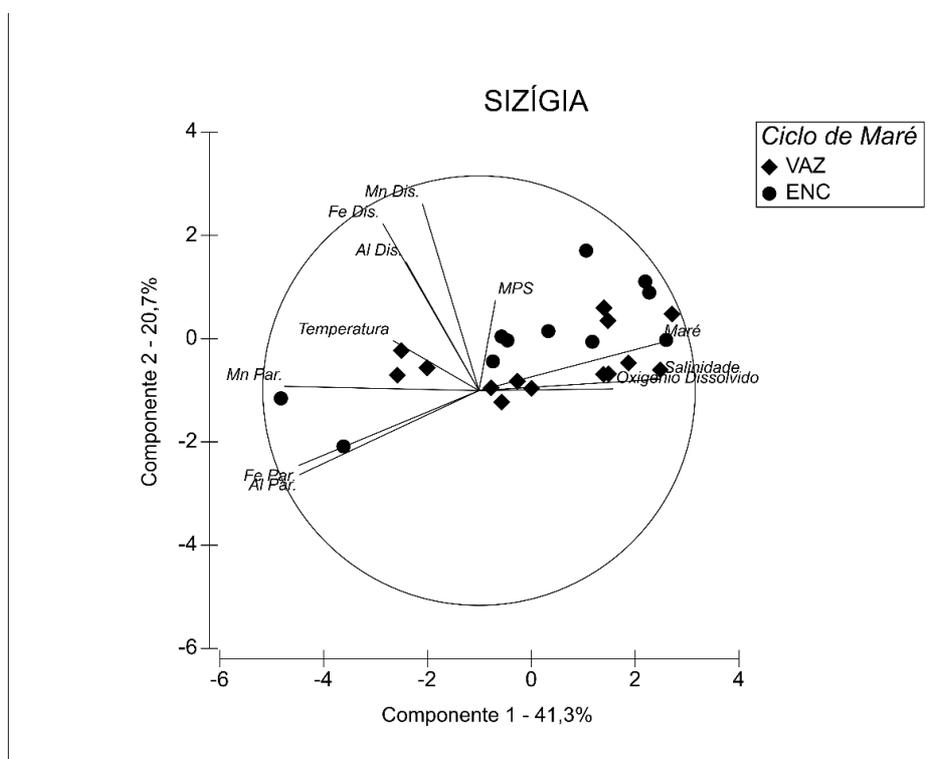
Nenhuma amostra apresentou níveis quantificáveis de Cu total ou dissolvido durante as amostragens sob as condições de maré de sizígia e quadratura. Pelo fato de ser considerado um micronutriente, os baixos níveis de cobre na coluna d'água foi um resultado esperado, visto que outros trabalhos relacionados a metais pesados realizados no CESH também encontraram baixos níveis de Cu tanto na coluna d'água quanto no sedimento, Sousa (2009), por exemplo, quantificou maiores níveis de Cu apenas na estação seca.

5.4. Análise de Componentes Principais

5.4.1. Sizígia

Considerando apenas os dados amostrados das variáveis físicas e químicas (temperatura, salinidade, OD e MPS) e dos metais na fração dissolvido e particulado (Al, Fe e Mn) foi possível evidenciar a dinâmica e padrões previamente analisados ao observar que os metais Al, Fe e Mn estão correlacionados entre si em ambas frações. Na forma particulada estes metais apresentaram uma associação negativa com os parâmetros salinidade, OD e variação do nível da maré. Enquanto a fração dissolvida, apresentou uma correlação fraca com os parâmetros temperatura e MPS. A PCA (figura 15) demonstrou que a variação total dos dados na maré de sizígia pode ser explicada 62% pelos dois eixos principais, sendo mais representativa a componente 1 (41,3%) que indica a correlação inversa entre os metais particulados com a variação do nível da maré, e as variáveis salinidade e OD.

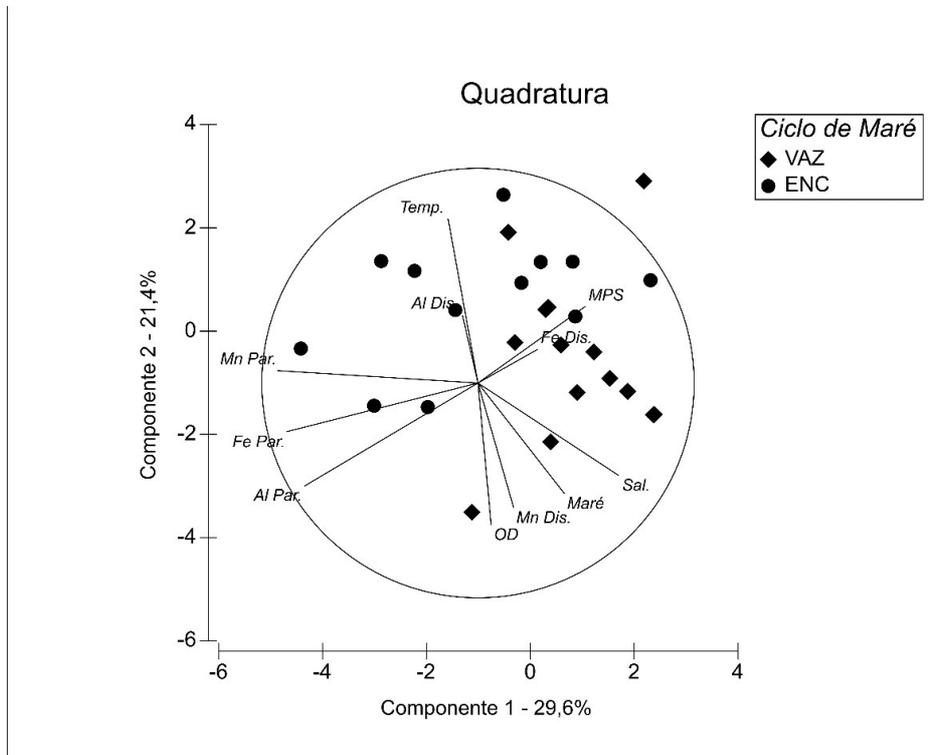
Figura 15 - Análise de Componentes Principais (PCA) mostrando a relação da variação das concentrações dos metais (Al, Fe e Mn) em frações particulada e dissolvida com as variáveis físicas e químicas em função da variação temporal em um ciclo de maré (13h) durante a sizígia.



5.4.2. Quadratura

Ao compreender os dados amostrados das variáveis físicas e químicas (temperatura, salinidade, OD e MPS) bem como dos metais (Al, Fe e Mn) em suas frações dissolvida e particulada durante a maré de quadratura, foi possível observar que os metais estão correlacionados positivamente entre si e negativamente com a variável MPS em sua fração particulada. Por outro lado, na dissolvida o Al apresentou uma associação positiva com a temperatura e negativa com o OD, variação da maré e salinidade. Já o Fe apresentou uma correlação positiva com o MPS, e o Mn com OD, salinidade e nível da maré. A PCA apresentou uma variação total dos dados que pode ser explicada 51% pelos dois eixos, onde a componente 1 (29,6%), a mais representativa, foi o eixo que demonstrou a associação inversa entre os metais particulados e a variável MPS.

Figura 16 - Análise de Componentes Principais (PCA) mostrando a relação da variação das concentrações dos metais (Al, Fe e Mn) em frações particulada e dissolvida com as variáveis físicas e químicas em função da variação temporal em um ciclo de maré (13h) durante a quadratura.



A variação das concentrações dos metais pesados em função principalmente da oscilação da salinidade e do nível da maré evidenciadas nas duas PCA's e nos gráficos mostrados pode ser explicada devido ao efeito de difusão no compartimento sedimento/coluna d'água onde ocorre a variação na solubilização dos metais. A relação existente entre os vetores de maré (enchente e vazante) com a ressuspensão do sedimento para a camada de mistura sugeriu uma influência sobre a concentração dos metais (Al, Fe e Mn) na fração dissolvida.

6. CONCLUSÃO

- O monitoramento da salinidade mostrou que a variação deste parâmetro ocorreu principalmente em função dos vetores de maré (enchente e vazante);
- A temperatura mostrou-se homogênea durante todo o monitoramento e não apresentou influência significativa sobre a oscilação das concentrações;
- O OD apresentou um comportamento esperado, variando em função da superfície e fundo indicando águas bem oxigenadas e com concentrações dentro dos limites da legislação;
- As concentrações de MPS nas marés de sizígia e quadratura foram similares ao longo do monitoramento com maiores valores observados no fundo em relação a superfície.
- A variação da maré foi fator determinante no padrão de variação diária de salinidade, e ambos fortemente relacionados ao padrão de oscilação das frações particuladas dos metais Al, Fe e Mn, devido aos processos de sorção, solubilidade e difusão nos compartimentos sedimento/coluna d'água;
- A concentração das frações dissolvidas dos metais Al, Fe, e Mn foram influenciadas principalmente pelo processo ressuspensão dos sedimentos de fundo;
- A variação destes elementos na coluna d'água em função da oscilação diária da maré pode se tornar um empecilho para os Órgãos Públicos ao estabelecer limites para os metais dentro do estuário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J.A.; JANSEN, B.; KALBITZ, K.; FAZ, A.; MARTÍNEZ, S.M. **Salinity increases mobility of heavy metals in soils**, Chemosphere. 85. 1318-1324, 2011.
- ALLARD, T., MENGUY, N. SALOMON, J. CALLIGARO, T., WEBER, T., CALAS, G., BENEDETTI, M. F., **Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon basin (Brazil)**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(14); 3079-3094, 2004.
- ALYAZICHI, Y. M., JONES, B. G., MCLEAN, E., **Source identification and assessment of sediment contamination of trace metals in Kogarah Bay, NSW, Australia**. Environmental Monitoring and Assessment, 187(2), 1-10, 2015.
- ANDERSON, Marti J. **Permutation tests for univariate or multivariate analysis of variance and regression**. Canadian journal of fisheries and aquatic sciences, v. 58, n. 3, p. 626-639, 2001.
- ANTAQ. **Boletim informativo Aquaviário – Quarto Trimestre de 2019**. Recuperado de http://portal.antaq.gov.br/wp-content/uploads/2020/06/Boletim-Aquavi%C3%A1rio-4%C2%B0_2019-VERS%C3%83O-FINAL.pdf, 2019.
- ARAÚJO, F. H. C. B.; **Sistema Portuário Brasileiro: Evolução e Desafios**. Curso de Especialização em Engenharia e Gestão Portuária do Departamento de Engenharia Civil. Florianópolis/SC, 67p, 2013.
- BALISTRERI, L. S.; MURRAY, J. W.; PAUL, B. **The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromitic lake**. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, (1994) 3993-4008.
- BANFALVI G. **Cellular Effects of Heavy Metals**. Netherlands, London, New York: Springer, 2011.
- BAYEN, S. **Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review**. Environment international, v. 48, p. 84-101, 2012.

- BIANCHI, T.S., **Biogeochemistry of Estuaries**, 1 st ed. Oxford University Press, New York, 2007.
- BRASIL, **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005**. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.
- BRULAND, K. W., FRANKS, R. P., KNAUER, G. A., & MARTIN, J. H., **Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water**. *Analytica chimica acta*, 105, 233-245, 1979.
- BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J., **Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review**. *Environmental pollution*, 76(2), 89-131, 1992.
- BUFFLE, J.; **Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach**. 1a. ed., Ellis Horwood Ltd: Chichester, 1991.
- CHOU, S.; HARPER, C.; INGERMAN, L.; LLADOS, F.; COLMAN, J.; CHAPPELL, L.; OSIER, M.; ODIN, M.; SAGE, G.; **Toxicological Profile for Arsenic**. U.S Department of Health and Human Services: Atlanta, 2007.
- CLARKE, K. R.; GORLEY, R. N. **Primer**. PRIMER-e, Plymouth, 2006.
- CONTADO, C.; BLO, G.; CONATO, C.; DONDI, F.; BECKETT, R. **Experimental approaches for sizebased metal speciation in rivers**. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 45, 2003.
- DINWOODIE, J., TUCK, S., KNOWLES, H., BENHIN, J., SANSOM, J., **Sustainable development of maritime operations in ports**. *Business Strategy and the Environment*; v. 21, n. 2, p. 111-126, 2012.
- DO AMARAL, R. F., ALFREDINI, P. **Modelação hidrossedimentológica no canal de acesso do complexo portuário do Maranhão**. Diretoria da ABRH, p. 5, 2010.
- DONEA, J, HUERTA, A. PONTHOT, J.-Ph, RODRIGUEZ-FERRAN, A., **Arbitrary Lagrangian-Eulerian Methods**. *Encyclopedia of Computational Mechanics*, Volume I, Chapter 14, 2004.

- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. **Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review**. *Science of the total environment*, v. 407, n. 13, p. 3972-3985, 2009.
- DURUIBE J.O, OGWUEGBU M.O.C, EGWURUGWU J.N., **Heavy metal pollution and human biotoxic effects**. *International Journal of physical sciences*, 2 (5):112-118, 2007.
- EL-ROBRINI, M, ALVES, M. A. M. S., SOUZA FILHO, P. W. M., EL-ROBRINI, M. H. S., SILVA JUNIOR, O. G., FRANÇA, C. F. **Atlas de erosão e progradação da zona costeira do Estado do Pará–Região Amazônica: Áreas oceânica e estuarina**. *Atlas de erosão e progradação da zona costeira brasileira*. São Paulo, p. 1–34, 2006.
- EL-ROBRINI, M.; SANTOS, J. H. S.; LIMA, L. G.; SANTOS, A. L. S.; SANTOS, M. C. F. V; SOUZA, U. D. V., **Panorama da Erosão Costeira do Maranhão**. In: Dieter Muehe. (Org.). *Panorama da Erosão Costeira do Maranhão*. 1ed.Brasília: MMA, v. 1, p. 167-240, 2018.
- ESCOUBE, R., ROUXEL, O. J., SHOLKOVITZ, E., & DONARD, O. F. X. **Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA)**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, n. 14, p. 4045-4059, 2009.
- FEDERATION, WATER ENVIRONMENTAL et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.
- FEITOSA, A.C. **Evolução geomorfológica do litoral norte da Ilha do Maranhão**. Dissertação do Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 1989.
- FENG, X., LI, W., ZHU, M., SPARKS, D. L. **Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides**. [S.l.]: ACS Publications, 2015.
- FREELAND-GRAVES, J. H.; MOUSA, T. Y.; SANJEEVI, N., **Nutritional requirements for manganese**. In: **Manganese in Health and Disease**. Royal Society of Chemistry, p. 34-75, 2014. Ou 2015????

- GENSEMER, R. W.; PLAYLE, R. C. **The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments**. Critical reviews in environmental science and technology, v. 29, n. 4, p. 315-450, 1999.
- GONTIJO, E. S. J.; WATANABE, C. H.; MONTEIRO, A. S. C.; TONELLO, P. S.; DA SILVA, G. A.; FRIESE, K.; ROESER, H. M. P.; ROSA, A. H. **Distribution and bioavailability of arsenic in natural waters of a mining area studied by ultrafiltration and diffusive gradients in thin films**. Chemosphere, 164, 290, 2016.
- HATJE, V.; PAYNE, T.E.; HILL, D.M.; MCORIST, G.; BIRCH, G.F.; SZYMCZAK, R. **Kinetics of Trace Element Uptake and Release by Particles in Estuarine Waters: Effects of pH, Salinity, and Particle Loading**. Environment international, v. 29, p.619-29, 2003.
- HAYES, S. P. **The temperature and salinity fine structure of the Mediterranean water in the western Atlantic**. In: Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. Elsevier, p. 1-11, 1975.
- HOBBIE, John E. (Ed.). **Estuarine science: a synthetic approach to research and practice**. Island Press, 2000.
- HOROWITZ, Arthur J. **Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes**. Science of the Total Environment, v. 400, n. 1-3, p. 315-343, 2008.
- HOWELL, K.; ACHTERBERG, E.; TAPPIN, A.; WORSFOLD, P. **Colloidal Metals in the Tamar Estuary and their Influence on Metal Fractionation by Membrane Filtration**. Environmental Chemistry, 3, 199, 2006.
- HULTEN, M. V., MIDDAG, R., DUTAY, J. C., BAAR, H. D., ROY-BARMAN, M., GEHLEN, M., TAGLIABUE, A. STERL, A. **Manganese in the west Atlantic Ocean in the context of the first global ocean circulation model of manganese**. Biogeosciences, v. 14, n. 5, p. 1123-1152, 2017.
- ICS. **International Chamber of Shipping (ICS)**. Recuperado de. <http://www.ics-shipping.org/shipping-facts/shipping-and-world-trade>; 2017.

- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** *Química nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- KABATA-PENDIA, A., 3rd, editor. **Trace elements in Soils and Plants.** Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.
- KOLLER, M., SALEH, H. M., **Introductory chapter: introducing heavy metals;** v.1, p. 3-11, 2018.
- LIU, R.; LEAD, J. R.; ZHANG, H. **Combining cross flow ultrafiltration and diffusion gradients in thin-films approaches to determine trace metal speciation in freshwaters.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 14, 2013.
- LOPES. E. K. A., **Variação das massas de água no complexo estuarino de São Marcos durante a estação de chuva de 2017.** 2017. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/handle/123456789/2365>
- MAIA, T. C., **Correntes e estrutura termohalina no Complexo Portuário de São Luís (CPSL) ao longo de um ciclo de maré.** 2018. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/handle/123456789/2888>
- MARENGONI, N. G., KLOSOWSKI, E. S., OLIVEIRA, K. P. D., CHAMBO, A. P. S., GONÇALVES JUNIOR, A. C., **Bioaccumulation of heavy metals and nutrients in the golden mussel of the reservoir of the Itaipu Binational Hydroelectric power plant.** *Química Nova*, v. 36, n. 3, p. 359-363, 2013.
- MILLERO, F.J., **Chemical oceanography.** 4th ed. CRC Press. Taylor & Francis Group, Florida, 2013.
- MIRANDA, B.M.; CASTRO, B.M.; KJERFEVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários.** São Paulo: EDUSP, p. 411, 2002.
- MOLION, L. C. B.; BERNARDO, S. O. **Uma revisão da dinâmica das chuvas no nordeste brasileiro.** *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 17, n. 1, p. 1-10, 2002.

- MORAIS, J. O. **Processos de sedimentação na baía de São Marcos, estado do Maranhão, Brasil.** Arquivo de Ciências Marinhas, v. 17, n. 2. p. 153-164. 1977.
- MORRIS, A.W.; BALE, A.J.; HOWLAND, R.J.M. **The dynamics of estuarine manganese cycling.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 14, n. 2, p. 175–192, Fev 1982.
- NUGEO; LABGEO. **Bacias Hidrográficas e Climatologia no Maranhão. Relatório Técnico.** São Luís, MA: Universidade Estadual do Maranhão - UEMA, 2016.
- PEREIRA, J. E. R.; HARARI, J. **Modelo numérico tri-dimensional linear da plataforma continental do Estado do Maranhão.** Boletim do Instituto Oceanográfico, v. 43, n. 1, p. 19–34, 1995.
- SÁ, J. M. L. **Avaliação Do Monitoramento De Águas Costeiras Na Baía De São Marcos Em São Luis, Maranhão.** 2014. Disponível em: <http://tedebc.ufma.br:8080/jspui/handle/tede/679>
- SAMARITANO, L., CHAGAS, F. M., BERNARDINO, J. C. M., SIEGLE, E., TESSLER, M. G., UEMURA, S., **Hydrodynamic modeling over a sand wave field at São Marcos Bay, Brazil.** In: Proceedings of the 4th International Conference on Marine and River Dune Dynamics (MARID IV). 2013.
- SHEN, Y., BING, H., JUN, M., YONGSHAN, C., XIUPING, X., JINGBO, G., XIUQIN, H., XIANGRONG, X., YUXIN, X., **Surface sediment quality relative to port activities: a contaminant spectrum assessment.** Science of the Total Environment, 596-597, 342-350, 2017.
- SOUSA, J. K. C. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís-Maranhão.** 2009.
- SOUZA FILHO, P. W. M. **Costa de manguezais de macromaré da Amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos.** Revista Brasileira de Geofísica, v. 23, n. 4, p. 427-435, 2005.

- SOUZA, R. R., **Modelagem numérica da circulação de correntes de maré na Baía de Marajó e Rio Pará (PA)**. Mestrado em Engenharia Hidráulica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. 1972.
- STUMM, W.; MORGAN J. J. **Aquatic Chemistry**. 3 ed. John Wiley & Sons, pp. 301-304, 1996.
- TEIXEIRA, S. G.; FILHO (Sousa?), S.; E, P. W. M. **Mapeamento de ambientes costeiros tropicais (Golfão Maranhense, Brasil) utilizando imagens de sensores remotos orbitais**. Revista Brasileira de Geofísica, v. 27, p. 69–82, 2009.
- TURNER, A., **Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling**. Science of the Total Environment, 314-316, 599-612, 2003.
- UNCTAD. **Review of Maritime Transport 2016**. Recuperado de. http://unctad.org/en/PublicationsLibrary/rmt2016_en.pdf, 2016.
- VALLS, M.; DE LORENZO, V., **Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution**. FEMS microbiology Reviews, v. 26, n. 4, p. 327-338, 2002.
- World Health Organization. Switzerland: Geneva; **Trace Elements in Human Nutrition and Health**, 1996.
- ZAHEDI, S., VAEZZADE, H., RAFATI, M., & ZAREI DANGESARAKI, M. **Acute toxicity and accumulation of iron, manganese and, aluminum in Caspian kutum Fish (Rutilus kutum)**. Iranian Journal of Toxicology, v. 8, n. 24, p. 1028-1033, 2014.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. **Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability**. Environmental Chemistry, 12, 85, 2015.