

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

JULLIANA AGUIAR DA ROCHA

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM TESTEMUNHOS DA FOZ DO RIO
ITAPECURU-MA, INTERFACE AMAZÔNIA E SEMIÁRIDO
NORDESTINO

São Luís- MA
2020

JULLIANA AGUIAR DA ROCHA

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM TESTEMUNHOS DA FOZ DO RIO
ITAPECURU-MA, INTERFACE AMAZÔNIA E SEMIÁRIDO
NORDESTINO**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia da
Universidade Federal do Maranhão como requisito
para obtenção da nota na disciplina de Monografia
Defesa.

Orientador: Prof. Dr. José Edvar Aguiar

Coorientador: Me. Igor Hamid Ribeiro Azevedo

**São Luís – MA
2020**

JULLIANA AGUIAR DA ROCHA

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM TESTEMUNHOS DA FOZ DO RIO
ITAPECURU-MA, INTERFACE AMAZÔNIA E SEMIÁRIDO
NORDESTINO**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia da
Universidade Federal do Maranhão como requisito
para obtenção da nota na disciplina de Monografia
Defesa.

Orientador: Prof. Dr. José Edvar Aguiar

Coorientador: Me. Igor Hamid Ribeiro Azevedo

Aprovada _____ de _____ de _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Edvar Aguiar

Prof.a. Dra. Marianna Basso Jorge

Prof.a. Dra. Samara Aranha Eschrique

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

Aguiar da Rocha, Julliana.
DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM TESTEMUNHOS DA FOZ DO RIO
ITAPECURU-MA, INTERFACE AMAZÔNIA E SEMIÁRIDO NORDESTINO /
Julliana Aguiar da Rocha. - 2020.
40 p.

Coorientador(a): Igor Hamid Ribeiro Azevedo.
Orientador(a): José Edvar Aguiar.
Monografia (Graduação) - Curso de Oceanografia,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

1. Metais. 2. Sedimento. 3. Testemunho. I. Edvar
Aguiar, José. II. Hamid Ribeiro Azevedo, Igor. III.
Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dá capacidade e forças ao longo da minha vida.

A minha família, que sempre me deu todo suporte necessário, a minha amada irmã Amanda Aguiar, em especial a minha vó/mãe, que nunca me deixou faltar nada, sempre me deu tudo que podia e não mediu esforços para as realizações dos meus sonhos.

Ao meu orientador José Edvar Aguiar, pela confiança e suporte necessário para a realização desse trabalho.

A professora Silvia Helena Arcanjo, que acreditou no meu potencial, apresentando-me ao meu atual orientador.

A professora Marianna Basso Jorge, que me estendeu a mão, e me acolheu com todo carinho no LabEcotox.

A Universidade Federal do Maranhão e ao curso de graduação em Oceanografia, pelo conhecimento e experiência passados a mim por todos os professores com quem tive aula, pelo acesso aos laboratórios de ensino.

Ao Laboratório de Modelagem Equatorial Litorânea (MEL), coordenados pelos professores Francisco José e Audálio Torres, que ofereceu todo material e suporte para minhas análises.

Ao Laboratório Central Analítica da UFCA, coordenado pelo professor Francisco José de Paula Filho, pelo suporte e material para análises de metais, sem a ajuda de vocês não seria possível concluir esse trabalho.

Ao meu coorientador e amigo, Igor Hamid Azevedo, esse trabalho é seu também, obrigada pelas correções, orientações e conselhos, obrigada por tudo nessa jornada.

Aos meus amigos e colegas da Oceanografia, em especial a Kass e Ana, vocês foram um suporte indispensável para que eu chegasse até aqui, muitas vezes me inspirei em vocês duas. Obrigada.

Ao Brunno, Dan Richard, Débora Privado, Lis Maria Sarah Lívia, Priscilla Carvalho, Jacyara, Thamires, Rômulo Soares, Adilson Borges e a todos que de alguma forma me ajudaram e estiveram ao meu lado nessa graduação, são tantos, gostaria de colocar o nome de todos.

Aos meus amigos da vida, Nayane, Kelvin, Manu, Polly, Pablo, Sara Cutrim, Vitor Luan, que estão longe da oceanografia, mas que contribuíram do mesmo modo para o fechamento desse ciclo.

Por fim, a todos que de alguma forma me ajudaram e incentivaram nessa caminhada, gratidão.

RESUMO

O presente estudo teve como principal objetivo determinar a distribuição de metais em testemunhos coletados na foz do Rio Itapecuru (RI) e sua qualidade sedimentar. O Rio Itapecuru localiza-se em uma região de transição entre os climas úmidos da Amazônia e o semiárido nordestino, classificado como tropical úmido equatorial. É o principal sistema hídrico fluvial que deságua no Complexo Estuarino Arraial São José (CEASJ) e se encontra inserido na Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia (CMMA). O Rio Itapecuru é um recurso estratégico para a região, pois a sua bacia de drenagem abastece mais de 2,5 milhões de habitantes, o que representa 39% da população do estado. Sendo assim, para atingir o objetivo de estudo foram amostrados 2 testemunhos na região entre o sistema fluvial do RI e o CEASJ, para as análises de concentrações de carbonato de cálcio (CaCO_3), matéria orgânica (MO) e metais (Pb, Ni, Zn e Fe). Para a determinação da MO e CaCO_3 , os sedimentos foram calcinados em mufla, onde obtiveram-se as concentrações dos materiais por ignição, através da queima sequencial das amostras. As análises de metais no sedimento foram realizadas através do método de digestão parcial por água régia 50% (3HCl : 1HNO_3), sendo os analitos mensurados em Espectrometria de Absorção Atômica em Chamas (AAS). Como resultados, os sedimentos apresentaram textura arenosa com baixas concentrações de MO e CaCO_3 , que podem ser explicadas pela reduzida capacidade de adsorção da areia devido à baixa proporção de área superficial/volume. As concentrações médias dos metais variaram ao longo do testemunho 1 Ni ($3,47 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($0,95 \text{ mg kg}^{-1}$) e Fe (0,97%), e os valores médios para o testemunho 2 Pb ($18,26 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($6,02 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($12,36 \text{ mg kg}^{-1}$) e Fe (1,22 %), os valores de MO, CaCO_3 e dos metais do testemunho 2 foram maiores em relação ao testemunho 1. Esses resultados mostram que não houve contaminação pelos metais, indicando que a atividade antropogênica que ocorre ao longo do rio Itapecuru pelo lançamento de resíduo domésticos e industriais das cidades, não provocam altas concentrações desses metais no sedimento coletado pelos testemunhos, os mesmos são adequados para serem utilizados como background do sistema estuarino de São Luís, em estudos futuros de avaliação geoquímica.

Palavras chave: Metais, Matéria orgânica, Sedimento, Testemunho.

ABSTRACT

The present study aimed to determine the distribution of metals in cores collected at the mouth of the Itapecuru River (IR) and its sedimentary quality. The Itapecuru River is located in a transition region between humid climates in the Amazon and the northeastern semiarid, classified as equatorial tropical humid. It is the main river water system that flows into the Arraial São José Estuarino Complex (CEASJ) and is located on the Amazon Macromaré Mangrove Coast (CMMA). The Itapecuru River is a strategic resource for the region, as its drainage basin supplies more than 2.5 million inhabitants, which represents 39% of the state's population. Therefore, to achieve the study objective, 2 cores were sampled in the region between the RI river system and CEASJ, for the analysis of calcium carbonate (CaCO₃), organic matter (MO) and metals (Pb, Ni, Zn and Fe). For the determination of OM and CaCO₃, the sediments were calcined in a muffle, where the concentrations of the materials were obtained by ignition, through the sequential burning of the samples. The analysis of metals in the sediment was carried out using the method of partial digestion by 50% aqua regia (3HCl: 1HNO₃), the analytes being measured in Flame Atomic Absorption Spectrometry (AAS). As a result, the sediments showed a sandy texture with low concentrations of MO and CaCO₃, which can be explained by the reduced capacity of sand adsorption due to the low proportion of surface area / volume. The average concentrations of metals varied over the core 1 Ni (3.47 mg kg⁻¹), Zn (0.95 mg kg⁻¹) and Fe (0.97%), and the mean values for the core 2 Pb (18.26 mg kg⁻¹), Ni (6.02 mg kg⁻¹), Zn (12.36 mg kg⁻¹) and Fe (1.22%), the values of MO, CaCO₃ and the metals of the core 2 were higher in relation to core 1. These results show that there was no contamination by metals, indicating that the anthropogenic activity that occurs along the Itapecuru river through the release of domestic and industrial waste from cities, does not cause high concentrations of these metals in the sediment collected by testimonies, they are suitable to be used as a background for the São Luís estuarine system in future studies of geochemical evaluation.

Keywords: Metals, organic matter, sediment, core.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	17
2.1 Ferro	17
2.2 Chumbo	18
2.3 Zinco	19
2.4 Níquel	20
3. OBJETIVOS	21
3.1 Geral	21
3.2 Específicos	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Área de estudo	21
4.2 Composição Geológica e Solos	22
4.3 Importância sócio- econômica e ocupação do solo	22
4.4 Clima	23
4.5 Aquisições de dados	23
4.6 Determinação de Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio no sedimento.	24
4.7 Análises de Metais no Sedimento	25
4.8 Concentração dos Metais	26
4.9 Análises estatísticas	27
5. RESULTADOS	27
5.1 Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio	27
5.2 Metais no sedimento de perfil de testemunhos	30
5.2.1 Chumbo	30
5.2.2 Níquel	31
5.2.3 Zinco	32
5.2.4 Ferro	33
5.3 Análises estatística	34
6. DISCUSSÃO	35
6.1 Matéria Orgânica (MO)	35
6.2 Carbonato de Cálcio	36
6.3 Metais no Sedimento	36
7. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

Os estuários, ambientes de transição entre os rios e os oceanos, têm importância ecológica mundialmente reconhecida por serem essenciais à sobrevivência de muitas espécies, pois constituem áreas de refúgio, reprodução, proteção e alimentação para diversos organismos costeiros e marinhos (CASTRO, 2016). Nas zonas costeiras tropicais e subtropicais do mundo, os estuários geralmente são ocupados por florestas de mangue, que possuem alta habilidade de converter energia solar em biomassa, este ecossistema um dos mais produtivos, favorecendo a ocupação e o estabelecimento de atividades econômicas na zona costeira (SANTANA et al. 2015). Apesar da importância natural, a ocupação e o estabelecimento de atividades econômicas sem o devido controle, tanto da zona costeira como nos rios, podem gerar sérios problemas.

As mudanças nas qualidades dos compartimentos biogeoquímicos acarretadas pela atividade antrópica podem gerar problemas na resiliência dos estuários, destacando-se: o desmatamento, o despejo de esgoto doméstico e industrial, atividades portuárias (circulação de navios e dragagem), construção de barragens, carcinicultura, agropecuária e extração mineral. Esses vetores lançam contaminantes no ambiente (por exemplo, metais, pesticidas, microrganismos patogênicos, excesso de nutrientes, surfactantes, resíduos farmacêuticos, óleos), os quais são potencialmente prejudiciais aos seres vivos (CAJARAVILLE et al. 2000; AMBROZEVICIUS; ABESSA, 2008; MOISEENKO; 2008; GIL et al. 2012).

Uma das principais preocupações atuais com os ambientes aquáticos é a quantidade de poluentes encontrado nesses locais, e os níveis de contaminação que podem ser prejudiciais não somente a saúde humana, mas principalmente a flora e fauna dos estuários. O entendimento acerca dos ambientes costeiros é de extrema importância devido a sua proximidade aos centros urbanos e os potenciais agentes químicos que podem causar algum dano, entre os poluentes, destacam-se os metais- traço. Os elementos metálicos são de grande importância no estudo acerca de sua toxicidade, pois podem desencadear problemas sócios- ambientais, pois os estuários apresentam uma diversificada fauna e flora, ao qual servem como fonte de subsistência para as comunidades ribeirinhas (SANTINI; SEVÀ- FILHO, 2004; MILANEZ. 2007).

Os metais são elementos químicos que ocorrem na natureza, encontrados em pequenas concentrações e se disseminam através dos processos de intemperismo e erosão das rochas primárias, e através dos diversos compartimentos ambientais, como: o solo, atmosfera, águas superficiais, águas subterrâneas e sedimento (OYEYIOLA; OLAYINKA; ALO, 2011). Os metais estão entre os contaminantes ambientais mais comuns e seu comportamento em diversos

compartimentos ambientais merece destaque, principalmente, por serem não biodegradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos e, portanto, representam ameaça potencial à biodiversidade bem como os ecossistemas (COTTA et al. 2006).

Os estuários são ambientes dinâmicos e ricos em vida, com significativa quantidade de matéria orgânica (MO) oriunda de fontes diferentes, tanto naturais quanto antrópicas, em que a mesma fornece informações sobre a sua origem, sobre os mecanismos de transporte e as características do ambiente deposicional. Logo, geram subsídios para a compreensão de processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem no estuário (OLIVEIRA, 2014). Além da MO, o sedimento é um depósito geológico que registra a história evolutiva do estuário e a dinâmica deposição estuarina ao longo do tempo. O sedimento é formado pela deposição de partículas produzidas na coluna d'água e por partículas provenientes da bacia de drenagem, podendo sofrer acúmulo expressivo de metais, além de apresentar associação com os oxi- hidróxidos de ferro e manganês, e matéria orgânica (PEREIRA et al. 2007; MARCHAND; ALLENBACH; VERGES, 2011).

Apesar da sua importância econômica, social e ecológica, qualificando-se como um importante habitat privilegiado de organismo bentônico, os estuários vêm sendo influenciados pela constante expansão urbana e o pelo crescimento da industrialização (SANTANA, 2015). Neste caso, os estuários acabam receptando os efluentes oriundos das atividades antrópicas realizadas próximos às bacias de drenagem (DE PAULA et al. 2010). Este processo pode não diferir ao que ocorre no Complexo Estuarino Arraial São José (CEASJ). Os efluentes lançados nesses centros contêm poluentes, potenciais agressores a sustentabilidade biológica desses ecossistemas (AGUIAR, 2005). Os impactos gerados, tanto pela exploração dos recursos naturais desses ambientes, quanto pela descarga de resíduos, começaram a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Nas últimas décadas, o estudo do sedimento através dos testemunhos tem sido largamente utilizado para determinar os impactos das atividades antropogênicas e os processos naturais que ocorrem nos ambientes estuarinos ao longo do tempo. Os testemunhos auxiliam na avaliação das concentrações de metais de vários ecossistemas, sendo possível inferir a quantidade e quais metais estão sendo depositados ao longo dos anos na foz do rio. Além disso, é possível comparar os níveis naturais dos metais e teores que indicam enriquecimento de metais por ações antropogênicas, permitindo observar as evidências da influência no sistema

aquático e a conveniência em avaliar os riscos potenciais associados à descarga desses dejetos humanos (ZHANG et al. 2014).

A importância de estudos com testemunhos na determinação do comportamento vertical dos metais permitirá traçar o histórico da contribuição de metais ao longo dos anos na foz do rio Itapecuru (Maranhão).

2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1 Ferro

O Ferro (Fe) tem a sua principal fonte de erosão das matrizes geológica e no solo, principalmente oriundo dos minerais de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e goethita (FeO/OH) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; TAYLOR, 1964).

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

No sedimento, o Fe encontra-se principalmente na forma de oxi- hidróxido de Fe e possui função importante na adsorção/ dessorção, precipitação/ liberação da matéria orgânica e outros metais traço (RAMÍREZ- PÉREZ; DE BLAS, 2017).

O ferro é um importante elemento para o ser vivo, contudo quando encontrado em elevadas concentrações é potencialmente tóxico. Os principais usos do ferro são: produção de aço, na construção civil, na indústria de transportes, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a meteorização das rochas e o transporte atmosférico (REZENDE, 2009).

De acordo com Oliveira (2012) em um estudo realizado no Rio Jaguaribe no Ceará, os estuários, o material dissolvido é diluído e então carregado para o ambiente marinho, enquanto outras sofrem reações que favorece sua adição ou remoção da fase dissolvida. Em consequência disso, elementos como o Ferro, podem ser retidos no estuário, por processos de floculação e ou precipitação em baixa salinidade, antes de atingir o oceano.

A salinidade é um dos parâmetros que atuam no comportamento de toxicidade do metal, afetando a floculação e, portanto, a sedimentação de partículas finas (BIANCHI, 2007).

A solubilidade de oxihidróxidos de Fe em águas fluviais, é afetada pela mudança na sua especiação na zona de mistura, em decorrência da competição de cátions de origem marinha na neutralização das cargas desses coloides. Como resultado, esses coloides sofrem desestabilização química e eletrostática, favorecendo a floculação em baixa salinidade.

2.2 Chumbo

O chumbo (Pb) é encontrado nos minerais de galena (PbS), sua principal forma mineral, podendo ser encontrado também na anglesita (PbSO₄) e a cerussita (PbCO₃) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Apesar da baixa concentração natural em rochas, o Pb é muito utilizado pelo homem e este uso excessivo pode desencadear sérios problemas ambientais, visto que é um elemento tóxico sem função metabólica nos organismos (MOREIRA, 2010) Os seus principais usos são na produção de baterias, nas indústrias de plástico, vidro e bélica; produção de ligas especiais, em revestimento de cabos, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são o tráfego (o brometo de chumbo e o cloreto de chumbo eram usualmente utilizados no passado, emitidos pelos automóveis que usavam combustível com chumbo, sendo essa uma das maiores fontes antropogênicas deste elemento para o ambiente) a fundição de cobre, de chumbo, de zinco e de aço; as fábricas de baterias; as lamas de efluentes; a combustão de carvão; a incineração de resíduos; as poeiras geogênicas; entre outras (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2003).

O Pb no sedimento pode ser adsorvido aos oxi- hidróxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e outros metais- traço, sendo influenciado pelos processos de intemperismo e pelas contribuições antropogênicas. Em estudo realizado seis estuários nas Ilhas Maurício e estuário de Sheyang (China), onde há indústrias petroquímicas e metalúrgicas, se observou associação do chumbo com outros metais, como o zinco, cobre e cádmio, sugerindo fontes antropogênicas (RAMESSUR, 2004; ZHAO et al. 2018). Além disso, pode ser carregado pela matéria orgânica e óxidos- hidróxidos de Fe e Mn, conforme identificado em estudo realizado na costa da Indiana (CHAKRABORTY; BABU; SARMA, 2012).

A dinâmica estuarina favorece um ambiente marcado por reações químicas e biológicas, responsáveis pela elevação ou decréscimo das concentrações de elementos como os

metais, dependendo da precipitação e/ou redissolução durante o processo de mistura, apresentando, portanto, um comportamento não conservativo do Chumbo (CHESTER, 1990; SODRÉ, 2001).

Em um estudo feito por (MIOLA, 2016) descreve as relações positivas entre metais traço e Al e Fe indicam que as concentrações de Cu, Zn, Pb e Cd estão associados principalmente a oxi-hidróxidos de Al e Fe e têm fontes naturais.

2.3 Zinco

Um dos elementos mais comuns na crosta terrestre, o zinco é encontrado na atmosfera, solo, água e está presente em todos os alimentos. Os minerais típicos do zinco são: a blenda (ZnS), a esmitsonita (ZnCO₃), o zincito (ZnO), entre outros (MINEROPAR, 2005).

As principais fontes ambientais deste elemento são, entre outras, a fundição de zinco, a combustão de combustíveis fósseis, efluentes industriais e residenciais, usado em sistemas agrícolas (pesticidas, herbicidas e fertilizantes), indústrias metalúrgicas, tintas anti-incrustantes e baterias (PADIAL, 2008; COSTA; CASARTELLI; WALLNER- KERSANACH, 2013; HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2016). Além de ser usado também na galvanização, na produção de ligas, na indústria da borracha, em tintas, na produção de vidro e plástico, em lubrificantes, na indústria farmacêutica, na construção civil, entre outros.

O zinco nos ambientes aquáticos é encontrado principalmente na forma Zn²⁺. Em água, o Zn dissolvido é influenciado pelo material em suspensão, presença de oxi-hidróxidos de Fe e Mn, e pelo gradiente salino, este último, atua na transferência para o compartimento sedimentar (COSTA; CASARTELLI; WALLNER- KERSANACH, 2013; SHULKIN et al. 2018; SKRABAL; LIESEKE; KIEBER, 2006).

A tendência de complexação com ligantes orgânicos, especialmente ácidos húmicos, é também afetada pela salinidade nos estuários. Um exemplo é a maior tendência de complexação do Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Cu e Hg com ácidos húmicos quando as condições de salinidade estão baixas (OLIVEIRA, 2012).

Em um estudo feito por Manju et al. (2020) nos ecossistemas de mangue ao longo da costa norte de Kerala (Índia), mostrou que a acumulação de metais pesados foi aumentada pelo sedimento fino (granulometria) e teor de carbono orgânico enriquecido. O ciclo do Fe e o Mn

é controlado principalmente pelas condições redox e pela matéria orgânica, que também afeta as concentrações e associações de outros metais pesados. A precipitação de metais pesados como sulfetos é um dos mecanismos importantes que controlam a dispersão de Cu, Ni e Zn.

2.4 Níquel

O Níquel é um dos elementos mais abundante na crosta terrestre. Minérios de níquel de importância econômica incluem sulfeto, geralmente associados com Fe ou Cu, e depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. Os minerais típicos do níquel são a niquelina (NiAs), a garnierita ((Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄), a pentlandita ((Fe, Ni)₉S₈), entre outros. As associações naturais do níquel são os depósitos de sulfuretos maciços (Ni-Co-Fe- Cu-Ag-Se-Te-As-S), os filões lenticulares de sulfuretos (Ni-Co-Fe-Cu-S), os depósitos de urânio (U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo), os depósitos lateríticos residuais (Ni-Co-Fe-Mn- Cr) e os nódulos de manganês do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co) (MINEROPAR, 2005).

O níquel é um elemento essencial para todos os organismos, e sua carência pode provocar uma demora no crescimento, mas pode causar problemas sérios problemas de saúde como redução da função pulmonar, câncer de pulmão e da cavidade nasal (REIMANN; CARITAT, 1998). Os compostos de Ni²⁺ são relativamente não tóxicos, contudo, em outras formas são extremamente tóxicas e cancerígenas (NOALE, 2007). Os principais usos do níquel são: as ligas metálicas (com ferro, zinco, manganês, cobalto, titânio e molibdênio), especialmente na produção do aço inoxidável e nas moedas, na niquelagem, em baterias, catalizadores e nas fitas magnéticas (RECK et al., 2008). As principais fontes antrópicas deste elemento são as fundições de Cu-Ni e aço, na indústria química, as refinarias de petróleo, os aterros e incineração de resíduos, as lamas de efluentes, os fertilizantes, a combustão de hidrocarbonetos, a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e o vulcanismo (PADIAL, 2008).

Nos ambientes estuarinos os metais Fe e Mn são conhecidos por formar oxi-hidróxidos em condições óxidas, favorecendo à adsorção de V, Co, As, Cd, Zn e Cr na superfície desses óxidos. Porém esses metais podem ser remobilizados em condições redutoras, em consequência da dissolução dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Contudo, a presença de sulfetos em ambiente redutor, favorece a precipitação de metais como, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Mo e Pb. A natureza das interações dos metais-traços com os minerais de sulfeto é fortemente dependente das

propriedades intrínsecas dos metais (COOPER; MORSE, 1998).

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Determinar a distribuição e o comportamento dos metais em perfis verticais sedimentares na foz do rio Itapecuru, visando compreender a deposição desses metais no sedimento em um sistema hídrico localizado na interface Amazônia- Semiárido (rio Itapecuru).

3.2 Específicos

- Quantificar e caracterizar o comportamento dos metais: Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em testemunhos sedimentares.
- Determinar as concentrações de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio (CaCO_3) encontradas nas amostras dos perfis sedimentares.
- Utilizar métodos geoestatísticos para identificar as correlações geoquímicas dos metais com a matéria orgânica e o carbonato de cálcio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

O rio Itapecuru (RI), tem sua origem no município de Mirador e está inserido no Vale do Itapecuru, que tem área de 53.216 km², estando limitado entre os paralelos de 02° 51' a 06° 52' na latitude Sul, e os meridianos 43° 02' e 46° de longitude Oeste. Os principais afluentes do rio Itapecuru são: rio Alpercatas, Corrente, Pericumã, Santo Amaro, Itapecuruzinho, Peritoró, Tapuia, Pirapemas, Gameleira e Codozinho. O deságue de toda a bacia de drenagem do rio Itapecuru ocorre no Complexo Estuarino Arraial/ São José através de dois braços: Tucha, o principal, e o Mojó, o secundário (IBGE, 2017). A bacia do rio Itapecuru pode ser dividida em três partes: alto Itapecuru, que vai de sua nascente até a o município Colinas; Médio Itapecuru, que se estende do município Colinas ao município Caxias e, o baixo Itapecuru que se estende do município Caxias à foz do rio Itapecuru, com uma vazão média de 470 m³ /s (IBGE, 2008).

Este sistema hídrico é de extrema importância, pois abastece mais de 1 milhão de pessoas da Região Metropolitana da Grande São Luís, além de fornecer água para um total de

55 municípios, que fazem parte da sua rede hidrográfica (SILVA; CONCEIÇÃO, 2011; CAEMA, 2016; IBGE, 2016;).

4.2 Composição Geológica e Solos

Considera-se, que a formação Itapecuru pertença ao cretáceo superior (90 a 93 Ma) ocupando uma área de 50% do território estadual (Maranhão, 2006). A formação Itapecuru é constituída por arenitos finos, avermelhados, róseos, cinza – argilosos, geralmente com estratificação horizontal e ocasionalmente cruzada, com abundante silicificação na parte superior. Intercalam-se leitos de siltitos e folhelhos cinza- esverdeados e avermelhados. Em certas áreas aparece um conglomerado basal contendo seixos de basalto alterado. Ao longo da formação Itapecuru, também ocorrem variações de minerais pesados como: zircão, granada, turmalina, barita, rutilo e estauroлита, ocorrendo, esporadicamente, cianita, hornblenda, anatásio, espinélio, monazita, sillimanita e andaluzita, sendo altos os valores de óxidos de silício (SiO_2), ferro (FeO), alumínio (Al_2O_3), manganês (MnO) e baixos valores de óxidos de titânio (TiO_2) e cromo (Cr_2O_3) (MENDES; TRUCKENBRONT, 2009).

4.3 Importância sócio - econômica e ocupação do solo

O ecossistema da bacia do Itapecuru reflete o grau de degradação ocorrido nos últimos anos pela ação antrópica. A degradação ambiental ocorre ao longo do seu curso, variando com maior ou menor intensidade, dependendo da sua utilização, das formas e técnicas empregadas na exploração dos recursos naturais presentes neste ecossistema. Em virtude do crescimento demográfico e demanda por espaço, o resultado é a redução da cobertura vegetal das encostas do rio Itapecuru, ocasionando a erosão das margens e o assoreamento do sistema hídrico (SILVA; CONCEIÇÃO, 2011).

Devido à falta de saneamento básico adequado nos municípios da bacia do rio Itapecuru, é constante o despejo *in natura* de dejetos sólidos e líquidos ao longo do seu curso, ao qual pode resultar na redução na qualidade de suas águas (SILVA; CONCEIÇÃO, 2011). Apenas 3 municípios apresentam rede coletora de esgoto: Bacabal, Caxias e Codó, e apenas 23 municípios possuem lixões ou aterros controlados, os demais municípios não fornecem informações sobre a presença de lixões ou aterros. Na ausência de um local específico para o descarte desses resíduos, estes municípios encaminham seus resíduos para outras cidades, ou

depositam de forma inadequada em terrenos baldios, rios, lagos ou através da queima (SEDIC, 2014).

Existem também outros fatores que contribuem para a degradação do rio Itapecuru, porém a mais notável é o desmatamento, principalmente com a finalidade de instalações de atividades agropecuárias e o crescimento urbano. Segundo Azevedo (2007), houve redução de 37% da cobertura vegetal original do rio Itapecuru. A diminuição da vegetação ocorre em maiores proporções no médio e baixo curso, onde a densidade demográfica é maior. Dentro desse contexto, destaca-se as cidades de Bacabeira e Rosário (Maranhão), cidades drenadas pelo rio Itapecuru, e caracterizada pela remoção da vegetação, principalmente influenciadas pela expansão urbana, atividades agropecuária e extrativismo (ARAÚJO, 2017).

4.4 Clima

A precipitação média anual no litoral N-NEB é de aproximadamente 1.600 mm. Os máximos são observados no litoral Norte com precipitações superiores a 2.500 mm por ano. Estes máximos apresentam ciclo anual bem distinto, com uma estação de estiagem e outra chuvosa, e é em primeira instância, efeito do posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) no nordeste brasileiro (COHEN, 1989; COHEN et al., 1995).

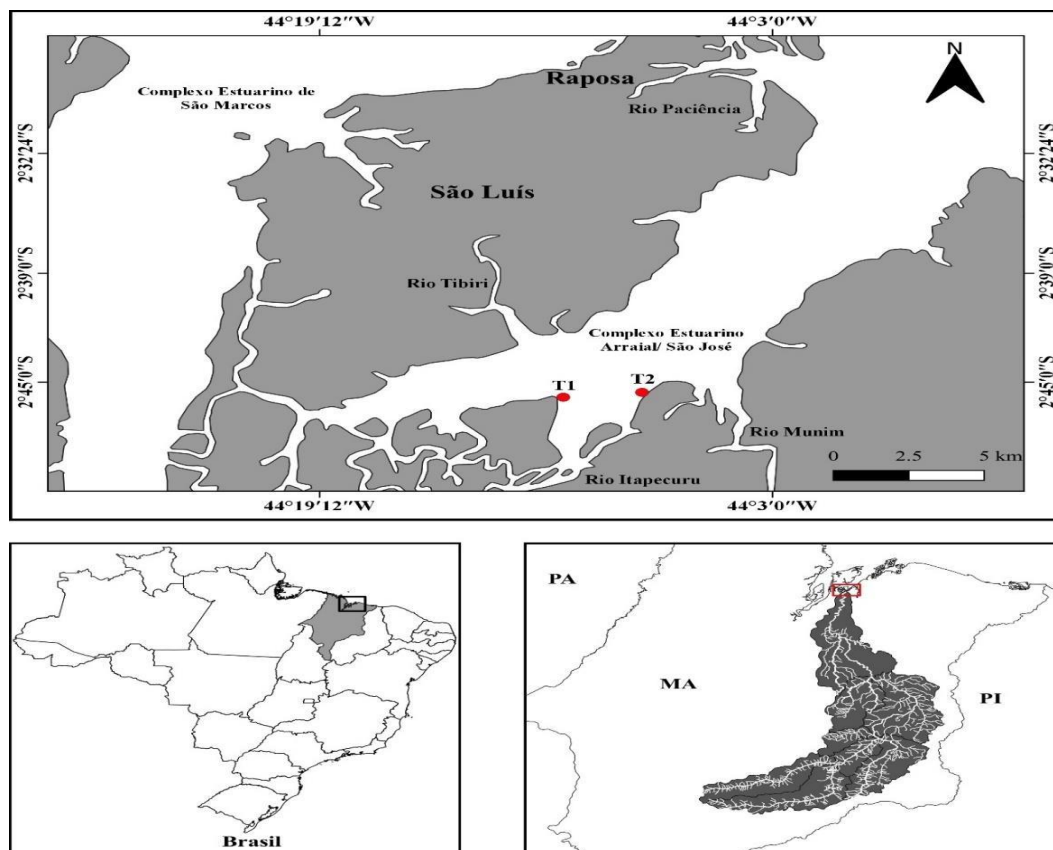
Como mencionado anteriormente, pluviosidades anuais para o Estado do Maranhão em termos de sua distribuição indicam a existência de dois períodos bem definidos: o chuvoso, caracterizado por apresentar chuvas de janeiro a julho, com valores máximos registrados nos meses de março, abril e maio; o outro de estiagem, que ocorre de agosto a dezembro, com os menores valores médios pluviométricos mensais, principalmente nos meses de setembro, outubro e novembro. Comparando-se a distinção entre os períodos, os meses de março e abril, os mais chuvosos, as médias históricas são de 428 mm e 476 mm, respectivamente, enquanto os meses mais secos, os valores estão em torno de 7,6 mm, sendo o mês de outubro o mais seco (EL-ROBRINI, 2006).

4.5 Aquisições de dados

Os dois testemunhos foram coletados nas margens da foz do rio Itapecuru, ambos localizados no limite entre o sistema fluvial e o CEASJ (Figura 1). A amostragem foi realizada na maré vazante com o auxílio de tubos PVC inseridos manualmente no sedimento estuarino. Em laboratório, os testemunhos foram abertos e descritos conforme as características de suas fácies sedimentares (cor, textura e estrutura). Após essa determinação, a divisão das frações

para as análises dos metais, matéria orgânica, carbonato de cálcio foram realizadas conforme as características sedimentares dos testemunhos.

Figura1. Área de Estudo Complexo Estuarino Arraial/São José (CEASJ).



4.6 Determinação de Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio no sedimento.

As análises de MO e CaCO_3 foram realizadas seguindo as recomendações de Heiri et al., (2001). Este método consiste na queima tanto da MO como do CaCO_3 pela perda por ignição (LOI), apresentando duas fases distintas. A determinação do peso em porcentagem da matéria orgânica e do carbonato de cálcio no sedimento por meio da LOI é baseado no aquecimento sequencial das amostras em mufla (DEAN, 1974; BENGTTSSON; ENELL, 1986).

Primeiramente, os cadinhos de porcelana utilizados foram calcinados em forno mufla (modelo 3P- 3 7000, EDG, São Carlos, Brasil) a temperatura de 450°C por 4 h para a eliminação de contaminantes. Após a redução da temperatura dos cadinhos, os mesmos foram pré- pesados em balança analítica com precisão de $- 0,0001\text{ g}$ (modelo AY220, SHIMADZU,

Tóquio, Japão). Posteriormente, foram pesados 2g de sedimento nos cadinhos, sendo as análises realizadas em duplicatas. Os cadinhos foram para a mufla a uma temperatura de 550° C por 4 horas para a queima total da matéria orgânica. Após a redução da temperatura os cadinhos foram pesados para a determinação da MO (Equação 1).

Para a determinação do CaCO₃, os cadinhos anteriormente utilizados na determinação da MO foram novamente para a mufla, porém a uma temperatura de 950°C por duas horas para queima de CaCO₃ (Equação 2). Logo após o tempo de esfriamento necessário, as amostras foram retiradas e os valores de CaCO₃ pesados.

Equação 1

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

Sendo:

Mc = Massa após queima a 550° (g);

Ms = Massa inicial da amostra de sedimento seca antes da queima (g).

Equação 2

$$\text{CaCO}_3 (\%) = \left(\frac{Pa - Pb}{\text{Peso da amostra seca}} \right) \times 100$$

Sendo:

Pa = Peso inicial da massa da amostra usada na determinação da MO (g);

Pb = Peso final da amostra após queima a 950° (g);

4.7 Análises de Metais no Sedimento

A análise dos metais no sedimento foi realizada de acordo com o método descrito por (AGUIAR, 2007). Segundo o autor, este método consiste na extração dos metais presentes no sedimento, extraindo os metais em suas formas solúvel/ trocável, associado à matéria orgânica e carbonatos, aos óxidos de ferro, manganês e alumínio, restando apenas os metais associados à estrutura mineralógica (litogênica).

No procedimento de digestão parcial foi utilizada a solução de água régia 50% (3 HCl: 1 HNO₃). Inicialmente, 4g da amostra de sedimento foram inseridas em erlenmeyer de 125 mL. Posteriormente, foram adicionados 20 mL da solução de água-régia (50%) em uma chapa

aquecedora em banho-maria, com temperaturas entre 70 – 80° C por 2 horas (AGUIAR, 2007). Neste procedimento, os erlenmeyer foram fechados com dedos frios (tampa de vidro, composta por água) para evitar a contaminação das amostras e possíveis perdas de elementos voláteis. Após a extração dos metais, a solução foi transferida para tubos falcons devidamente esterilizados e identificados. Para minimizar erros analíticos, foi realizada a transferência total do extrato presente no erlenmeyer utilizando a solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,2% e aferidos até o volume exato de 25 mL.

A concentração dos analitos foram mensuradas através da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS). A AAS foi manuseada de acordo com as instruções do fabricante para cada metal determinado. Para a produção da chama de baixa temperatura (T_{max} = 2250 °C) foram utilizadas as combinações de oxidante/combustível de ar-acetileno. Para os metais que produzem óxidos refratários, durante a análise, foram utilizadas as combinações de óxido nitroso-acetileno (N₂O- acetileno) que produz chama de alta temperatura (T_{max} = 2850 °C).

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

4.8 Concentração dos Metais

O cálculo da concentração dos metais foi realizado conforme descrito na equação 4. Os valores de metais que ultrapassam o limite de extrapolação da curva, foram corrigidos e seus extratos diluídos de acordo com o seu valor bruto. Além disso, somente foi considerado valores que tiveram o seu coeficiente de variação menor que 15%. Caso tenha sido maior do que esse valor, as amostras foram analisadas novamente.

Equação 4

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

Onde,

v = Volume do extrato (mL);

c = Concentração da curva de calibração;

f = Fator de diluição;

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

4.9 Análises estatísticas

Para o presente estudo foi utilizado o *software SigmaPlot*, o mesmo foi utilizado para a elaboração dos gráficos. Um *Software* com pacote estatístico foi utilizado para o desenvolvimento das análises estatísticas dos parâmetros do presente estudo. Para a determinação do teste estatístico aplicado, inicialmente foram feitos os testes de homogeneidade e normalidade das amostras. O teste não paramétrico *Kruskal-wallis* foi aplicado para observar se existiam diferenças entre os valores de metais, e o teste *Mann-Whitney* para identificar onde estavam as diferenças de valores. O intervalo de confiança aplicado no presente estudo foi 95% ($p < 0,05$). Quando o p calculado for maior que 0,05 indica que não houve variação significativa entre as médias dos valores reais.

Para a verificação dos principais carreadores geoquímicos e as suas relações com os parâmetros hidroquímicos mensurados no presente estudo, utilizou-se a correlação de Pearson. A correlação de Pearson é um método geoestatístico com o intuito de avaliar as relações existentes entre duas variáveis.

5. RESULTADOS

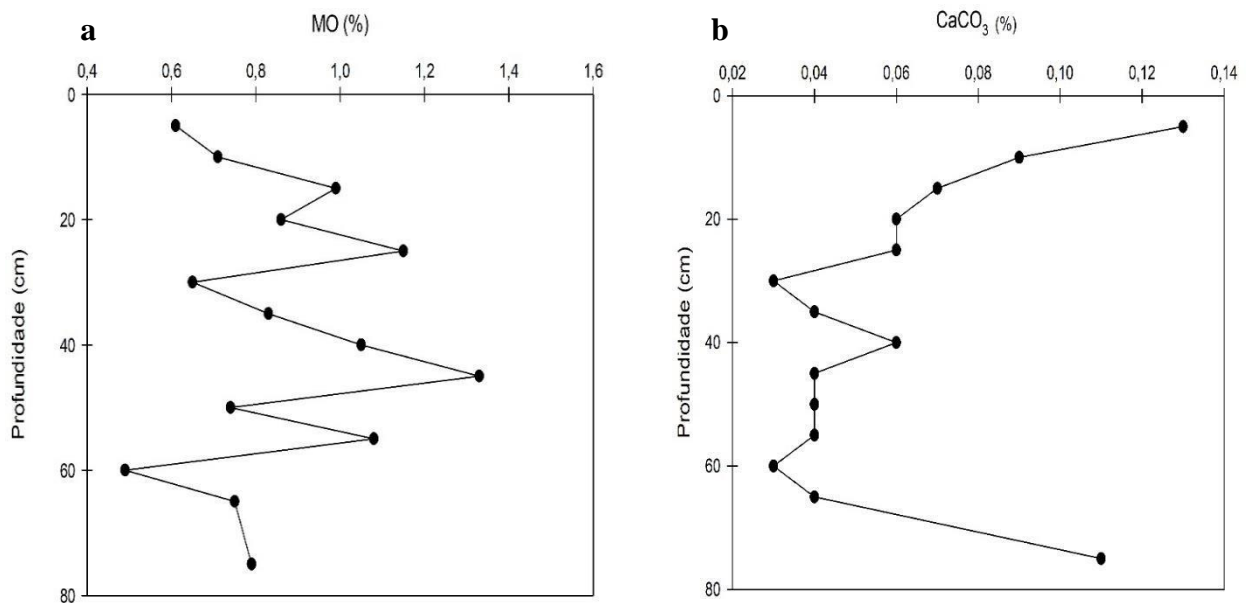
Os dois testemunhos estudados foram analisados quanto ao conteúdo de matéria orgânica (MO), carbonato de cálcio (CaO_3) e teor de metais. Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1 Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio

Os valores de MO e CaCO_3 (%) do testemunho T1 estão apresentados nas figuras 2a e 2b encontrados no sedimento da foz do Rio Itapecuru. Para a MO, não foram observadas variações significativas ($p > 0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, variando de 0,4 % a 1,4 %. É possível observar que as maiores concentrações foram detectadas na profundidade de 40- 45 cm e as menores na profundidade de 55- 60 cm.

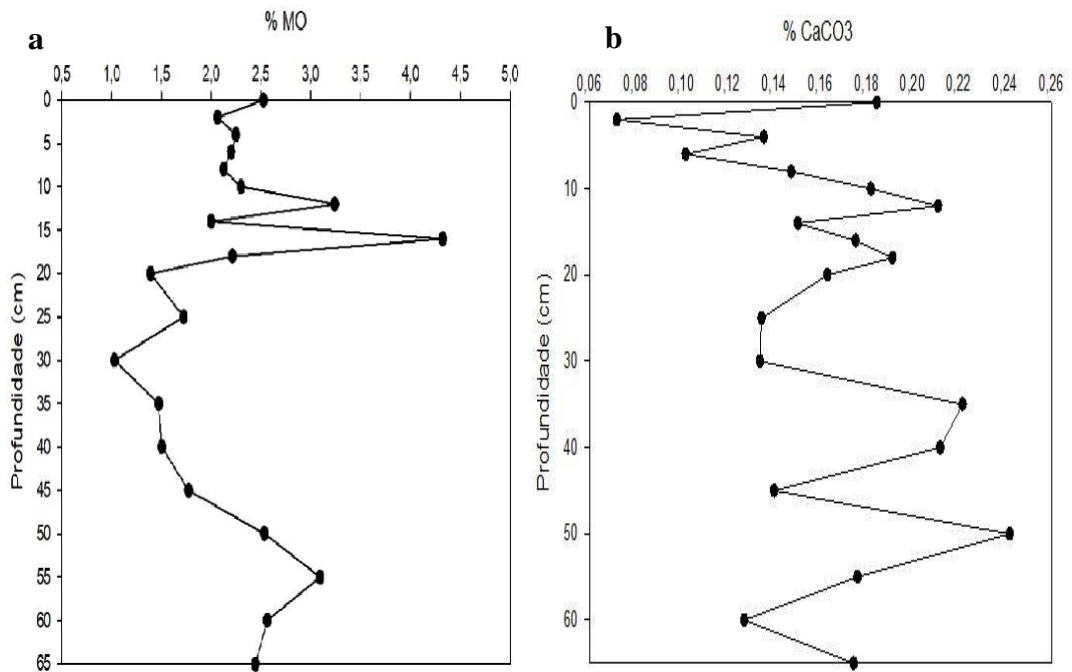
Nos valores referentes ao CaCO_3 do testemunho T1, não se observou variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, apresentando concentrações entre 0,03% e 0,13%. Os maiores valores foram detectados na profundidade de 0 - 5 cm e os menores valores na profundidade de 25 - 30 e 55- 60 cm.

Figura 2. Perfis de concentração no testemunho T2 da foz do Rio Itapecuru. **a.** MO e **b.** CaCO_3 (%).



As figuras 3a e 3b apresentam os valores de MO e CaCO_3 (%) encontrados no sedimento do testemunho T2 coletado na foz do Rio Itapecuru. Para a MO não se observou variações significativa ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, apresentando valores entre 1,03 % a 4,33%. É possível observar que as maiores concentrações foram detectadas na profundidade de 16 a 18 cm, com os menores valores na profundidade de 30 a 35 cm.

Figura 3. Perfis de concentração no testemunho T2 da foz do rio Itapecuru. **a.** MO e **b.** CaCO_3 (%).



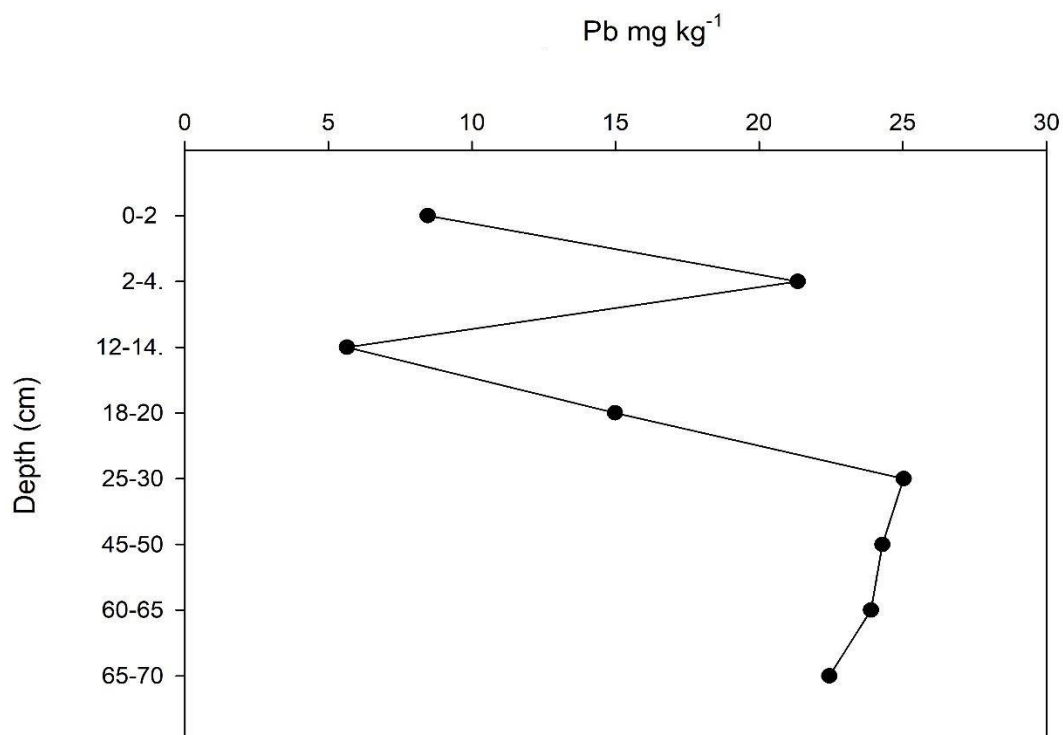
Nos valores referentes ao CaCO_3 do testemunho T2, não se observou variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, apresentando valores entre 0,07% e 0,24%. Os maiores valores foram detectados na profundidade de 50 a 55 cm, com os menores valores na profundidade de 2 a 4 cm.

5.2 Metais no sedimento de perfil de testemunhos

5.2.1 Chumbo

Os valores de Chumbo (mg kg^{-1}) do testemunho T2 estão apresentados na figura 4a. Não foram observadas variações significativas ($p > 0,05$) entre as profundidades, variando de 0 a 12 mg kg^{-1} . É possível observar que as maiores concentrações ($25,03$ e $24,29 \text{ mg kg}^{-1}$) foram detectadas no meio do testemunho, nas profundidades de 25-30 e 45-50 cm, respectivamente. Os menores valores ($8,46 \text{ mg kg}^{-1}$ e $5,65 \text{ mg kg}^{-1}$) foram encontrados nas profundidades de 0-2 e 12-14 cm respectivamente, ambos próximos à superfície. No testemunho 1, as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho, não sendo possível indicar os seus valores.

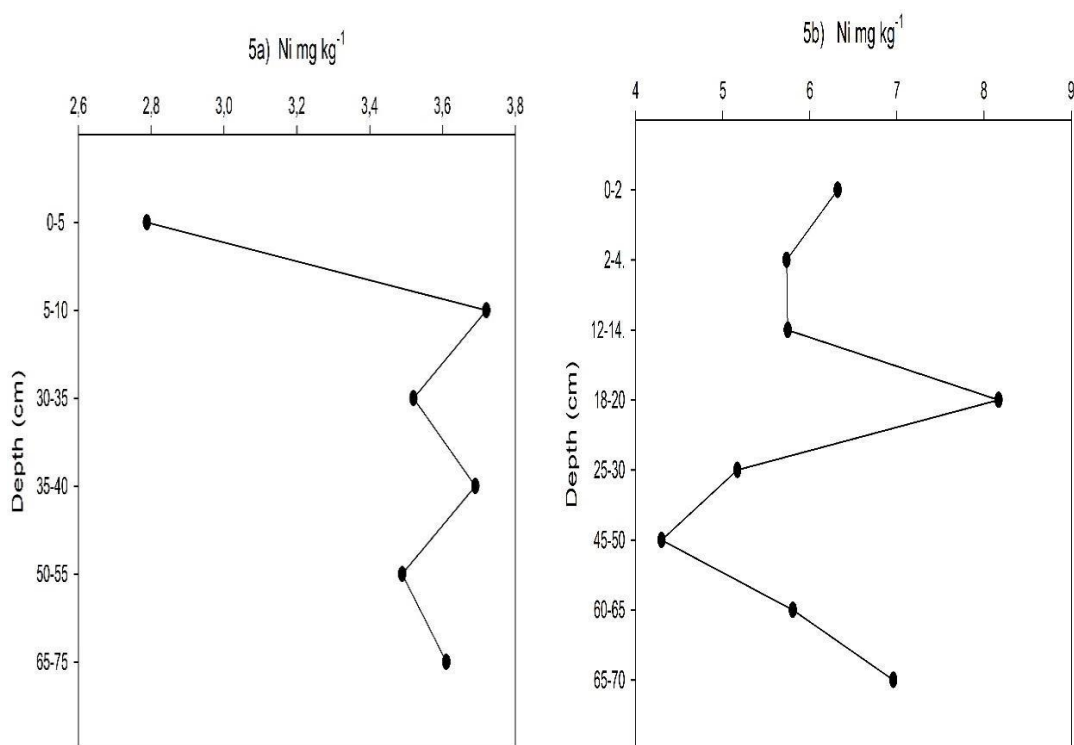
Figura 4. Perfil de concentração de chumbo no testemunho T2 da foz do Rio Itapecuru.



5.2.2 Níquel

Os valores Níquel (mg kg^{-1}) do testemunho T1 estão apresentados na figura 5a. Não foram observadas variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, variando de 2,79 a 3,72 mg kg^{-1} . É possível observar que as maiores concentrações foram detectadas na profundidade de 5-10 e 35-40 cm, ambos no meio do testemunho. No caso dos menores valores, observou-se a sua presença nas camadas superficiais (0-5 cm).

Figura 5 Perfil de concentração de níquel nos testemunhos T1 e T2 da foz do Rio Itapecuru.

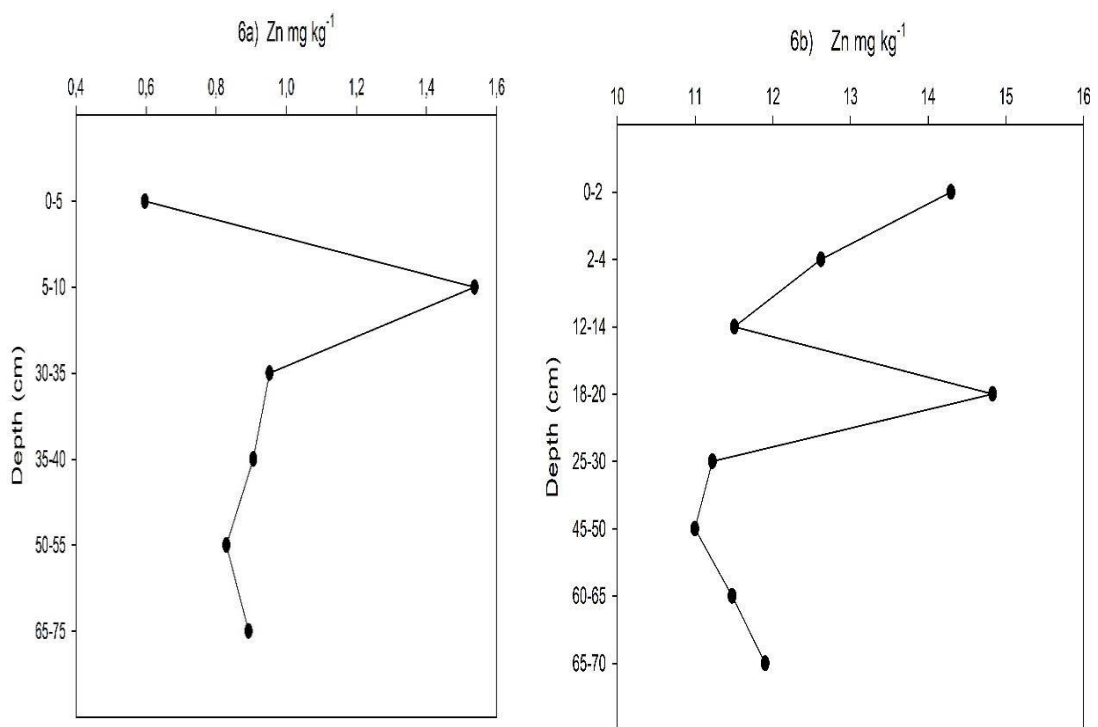


Nos valores referentes ao Níquel do testemunho T2, figura 5b, não se observou variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades, apresentando concentrações entre 4,30 a 8,17 mg kg^{-1} . Os maiores valores foram detectados na profundidade de 0-2, 18 - 20 e 65-70 cm, e os menores valores nas profundidades de 45-50 cm.

5.2.3 Zinco

Os valores Zinco (mg kg^{-1}) do testemunho T1 estão apresentados na figura 6a. Não foram observadas variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, variando de 0,60 a 1,54 mg kg^{-1} . É possível observar que a maior concentração foi detectada na profundidade de 5-10, ambos próximos à superfície. As menores concentrações de zinco foram encontradas nas profundidades de 0-5 cm), também próximo à superfície.

Figura 6 Perfil de concentração de Zinco nos testemunhos T1 e T2 da foz do Rio Itapecuru.

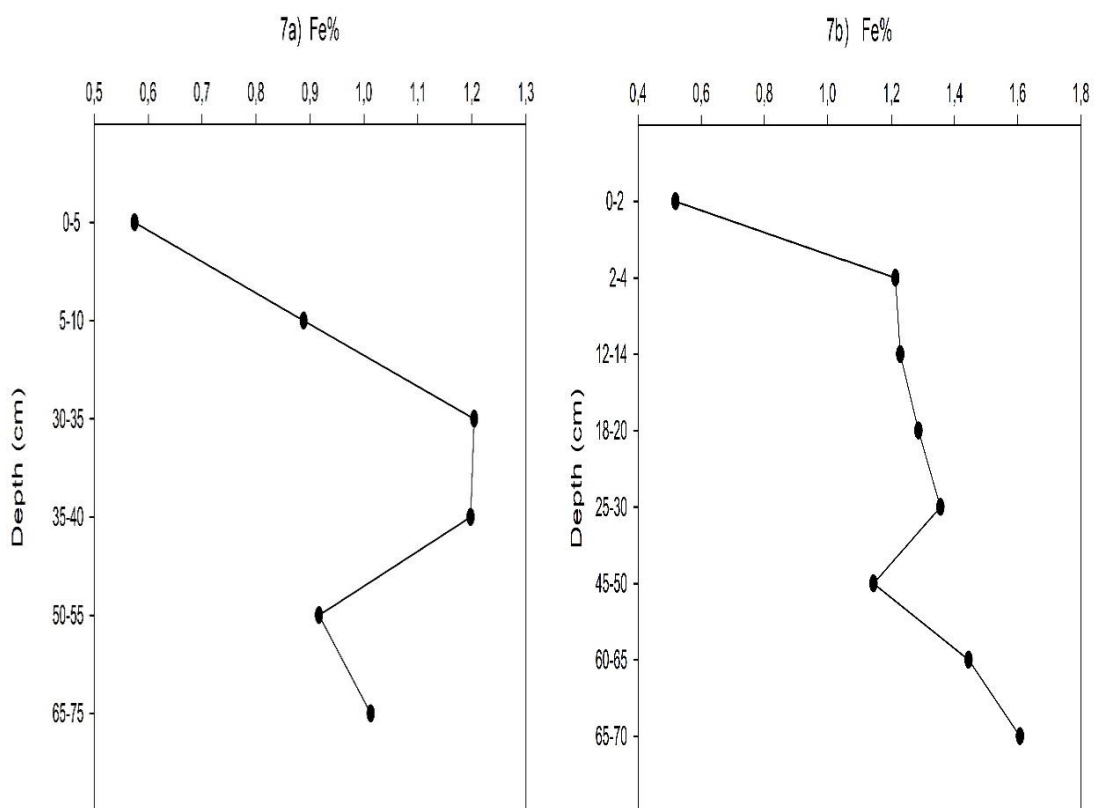


Nos valores referentes ao Zinco do testemunho T2 (figura 6b), não se observou variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades, apresentando concentrações entre 11,0 a 14,83 mg kg^{-1} . Os maiores valores foram detectados na profundidade de 0-2 e 18 - 20 cm, na superfície e no meio do testemunho, e o menor valor na profundidade de 45-50 cm.

5.2.4 Ferro

Os valores Ferro (%) do testemunho T1 estão apresentados na figura 7a. Não foram observadas variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades e os testemunhos, variando de 0,57 a 1,20%. É possível observar que as maiores concentrações foram detectadas na profundidade de 35-40 cm no meio do testemunho, com o menor valor em superfície 0-5 cm.

Figura 7 Perfil de concentração de Ferro nos testemunhos T1e T2 da foz do Rio Itapecuru.



Nos valores referentes ao Ferro do testemunho T2 apresentados na figura 7b, não se observou variações significativas ($p>0,05$) entre as profundidades, apresentando concentrações entre 0,52 a 1,61%. Os maiores valores foram detectados na profundidade de 65-70 cm e o menor valor em superfície 0-2 cm.

5.3 Análises estatística

A análise de correlação Person (Tabela 1) demonstrou uma relação direta entre a matéria orgânica, o Ferro ($r= 0,72$), o Zinco ($r= 0,87$) e carbonato de cálcio ($r= 0,72$). O Ferro demonstrou correlação direta com o Zn ($r= 0,72$). A partir disso, pode-se supor que provavelmente o Fe encontra-se adsorvido às partículas orgânicas e inorgânicas no sedimento. Este mesmo comportamento foi reportado por Azevedo (2019), ao qual indicou a provável presença de aluminossilicatos associados aos sedimentos finos. Neste caso, o autor indicou que o Fe esteve adsorvido na MO e aos aluminossilicatos. Diante deste fato, sugere-se que a matriz mineral secundária possui capacidade de adsorver os metais- traços, indicando provável contribuição natural para o CEASJ ao longo do tempo. A correlação existente entre a MO e o CaCO_3 , indica que provavelmente ocorre a presença de organismos no sedimento, ao qual assim como a MO, o carbonato foi capaz de adsorver o Ni ($r= 0,78$) e o Zn ($r= 0,87$) presente no sedimento. A mesma tendência foi observada por Santos (2019), para a baía de São Marcos e Estuário do rio Anil, onde observou-se que a MO e o CaCO_3 atuam como importante carreador geoquímico dos elementos metálicos.

Tabela 1. Correlação de Pearson para os dois testemunhos considerando os metais analisados (Fe, Zn e Ni) e a matéria orgânica (MO e CaCO_3) no CEASJ ($n= 14$). Os valores significativos de r estão em negrito. Não foi considerado o Pb, pois não foi detectado a sua presença no testemunho 1.

	Fe	Zn	Ni	MO	CaCO_3
Fe	1	0,89*	0,45	0,72**	0,09
Zn		1	0,72*	0,87*	0,71**
Ni			1	0,43	0,21
MO				1	0,72**
CaCO_3					1

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

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

6. DISCUSSÃO

6.1 Matéria Orgânica (MO)

Os valores encontrados por Miola (2016) em um estudo realizado no estuário de Coreaú (Ceará), indicaram que os dois testemunhos apresentaram concentrações de MO variando de 1,82 a 3,6% em T-1 e 2,45 a 5,3% em T-2. O tamanho das partículas influenciou diretamente no conteúdo de MO dos sedimentos.

Isso foi observado em T-2, ao qual conforme a MO diminuiu de 240 (4,7%) para 315 cm (2,6%); isto foi associado a níveis decrescentes de sedimentos finos em faixa de profundidade. Os valores de MO nos sedimentos do estuário do rio Coreaú foram na mesma ordem de grandeza que as apontadas por Aguiar (2005): de 0,64 a 3,96% nos sedimentos estuarinos do rio Ceará e 0,86 a 5,23% no estuário do rio Pacoti, nordeste do Brasil, sendo essas concentrações próximas aos valores do presente estudo encontrados no CEASJ. Os valores de MO do presente estudo discordam com os valores encontrados por Reitermanjer (2011) feito no estuário do rio Sauípe (Bahia) os valores compreendem um intervalo de 0,73 a 31,04% de MO, sendo cerca de 15 vezes maior aos valores encontrados no CEASJ.

Nos estudos realizados em sedimento superficial em um estuário de macromaré no Maranhão por Amaral, Alfredini; Souza (2003); Santos (2015); Samaritano et al. (2013) mostram que o material sedimentar predominante é composto por areia, nas frações finas e muito finas que cobrem a área de dunas subaquáticas do estuário da Baía de São Marcos. Segundo Azevedo (2019) em um estudo feito no CEASJ, a porcentagem de areia nesse estuário no período chuvoso e de estiagem apresentou valores médios de 85% e 83% respectivamente.

Possivelmente o CEASJ apresenta características hidrodinâmicas semelhante à Baía de São Marcos, sendo sua hidrodinâmica influenciada por marés semidiurnas de até 7 m de altura, com média de 6,6 m e correntes que chegam a 2 m s^{-1} . (PEREIRA; HARARI, 1995; GONZÁLEZ-GORBEÑA; 2015; SOUZA- FILHO, 2005). As concentrações baixas da MO determinadas nos perfis 1 e 2, podem ser atribuídas provavelmente à textura arenosa dos sedimentos, uma vez que a matéria orgânica não se complexa a partículas grosseiras (CESAR, 2009). O mesmo comportamento foi constatado por Santos (2019) para a Baía de São Marcos, onde os valores de material arenoso foram acima de 98%.

Outro fator que pode explicar as baixas concentrações de MO no CEASJ, estão nos estudos feitos por Corrêa et al. (2019), que demonstraram que na Baía de São Marcos (Maranhão), a maior parte da MO não se encontra em sua forma particulada, mas sim em sua

forma dissolvida. Logo, apesar de ter grandes quantidades de manguezais nessa região, que colabora de maneira significativa para o fornecimento da MO, a mesma sofre com a atividade bacteriana, sendo sempre reciclada e posteriormente transformado para a fase dissolvida. Por este motivo e por conta da circulação estuarina local, a MO é baixa em sua forma particulada.

6.2 Carbonato de Cálcio

As porcentagens de CaCO_3 encontradas nesse trabalho diferem dos valores encontrados por Miola (2016), em um estudo realizado em um manguezal no estuário do rio Coreaú (Ceará) com testemunhos, com valores variando de 7,2% e 27,1%, as maiores concentrações de CaCO_3 são de onde havia uma alta concentração de cascalho. Os níveis mais elevados de CaCO_3 foram principalmente de origem biogênica, resultante do acúmulo de fragmentos de conchas bivalves com altos níveis de carbonatos. Os valores de Miola foram 27,0% maiores que os valores encontrados no CEASJ.

Fukumoto (2007) encontrou valores de CaCO_3 em testemunhos no sistema estuarino de Santos e São Vicente (São Paulo) variando de 0,0% a 10,0%, segundo a mesma autora, as concentrações de CaCO_3 nos estuários estudados em São Paulo tiveram uma tendência de aumento em direção ao topo, essa relação pode estar ligada ao aporte de efluentes industriais e domésticos, alterando a qualidade de nutrientes disponíveis na coluna d'água para o carbonato, e possivelmente pela operação de dragagem que ocorre na região.

O CEASJ recebe sedimentos provenientes do Rio Itapecuru, mas os valores de CaCO_3 apresentam baixas concentrações, isto pode estar relacionado a influência do aporte marinho nos pontos onde os testemunhos foram coletados, mesmo que forneça concentrações muito baixas de CaCO_3 , isso não interfere de maneira significativa no fornecimento de outros materiais para a região, e a hidrodinâmica no local também é um importante fator que impede a precipitação dos grãos de carbonato de cálcio (SANTOS, 2018).

6.3 Metais no Sedimento

É importante ressaltar que os metais s podem ser alterados de acordo com as condições físicas e químicas do ambiente, do carreamento e entrada de uma nova carga orgânica, do efeito de ações antropogênicas da bacia de drenagem, ao qual irá influenciar sobre os processos de adsorção e sorção dos metais junta a matéria orgânica (FERNANDES, 2015).

Na comparação de valores de Fe obtidos no CEASJ e outros sistemas estuarinos brasileiros, constatou-se valores semelhantes ao encontrado no CEASJ. Em estudos realizados por Sabadini-Santos et al. (2009), para o estuário do rio São Francisco (NE) e Paula Filho et al. (2015), para o estuário do delta do Rio Parnaíba (NE), observou-se valores variando entre 0,43 a 3,43% e 0,3 a 2,25%, respectivamente. O mesmo comportamento é observado no trabalho de Olivares-Rieumont et al. (2005) no estuário do rio Almendares (Cuba), onde os teores de Fe variaram de 1,7 a 4,5%. Segundo os autores, este comportamento pode estar associado a erosão do solo e desmatamentos próximos ao rio. Estes processos são semelhantes ao que ocorrem no CEASJ. As análises estatísticas demonstraram correlação direta entre o Fe e a MO, indicando que a MO possivelmente esteve adsorvida aos oxi- hidróxidos de Fe, sendo este material orgânico capaz de complexar o Fe e outros metais traços, transportando-os para o sedimento (CARVALHO, 2014).

No estudo realizado por Fernandes et al. (2020) também indicou concentrações elevadas de Pb com valores entre 30,2- 112 $\mu\text{g g}^{-1}$, indicando uma contaminação recente, que apesar da sua localização ser dentro de uma APA, o estuário do rio Guaxindiba é usado como uma área de despejo de lixo e recebe esgoto doméstico e industrial, corroborando com as altas concentrações de Pb para o ambiente. Segundo Xavier (2017), estuário do Rio Capibaribe (PE-Brasil), os valores de Pb foram elevados (52,9 $\mu\text{g g}^{-1}$), entretanto este autor atribuiu esse alto valor de Pb a entrada geogênica da formação Barreiras.

Segundo Paula Filho et al. (2015) em um estudo realizado no Rio Parnaíba, mostrou que os valores de Pb variaram de 1,3 a 28 $\mu\text{g g}^{-1}$, equiparando-se aos valores observados no presente estudo. Provavelmente, se deve ao fato de que ambas bacias de drenagem, tanto do Rio Parnaíba como do Rio Itapecuru, estão inseridas no mesmo contexto geológico (Bacia sedimentar do Rio Parnaíba) (BANDEIRA, 2013). O Delta do Rio Parnaíba é caracterizado por baixa desenvolvimento industrial, por poucas fontes pontuais de contaminantes, prevalecendo as fontes difusas, que são de difícil monitoramento e controle. Os processos de intemperismo e as ações antropogênicas contribuem para a adsorção do Pb no sedimento pelos oxi- hidróxidos de Fe, à matéria orgânica e outros metais- traço.

Na comparação de valores obtidos para o Ni no CEASJ, outros trabalhos apresentaram valores distintos. Em um estudo realizado por Fernandes et al. (2020), no estuário do rio Guaxindiba localizado na Baía de Guanabara (RJ) indicaram altas concentrações de Ni para diferentes índices de qualidade do sedimento, os valores variaram de (27,71-108,39 $\mu\text{g g}^{-1}$). O comportamento é semelhante no estudo de Chen et al. (2020), para o estuário do Rio Yellow

(China), onde os valores de Ni foram de 20- 40 $\mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações de Ni para o CEASJ foram dez vezes menores que as concentrações de alguns estuários já citados, indicando que provavelmente há uma baixa interferência antrópica ao longo do gradiente estuarino.

A associação de metais-traço com Fe em sedimento estuarino indica a presença de minerais silicatados de origem terrestre ou alóctone, levados por lixiviação e/ou erosão dos solos. Esta associação é um forte indício de contribuições naturais de metais para o estuário (SAGEMAN, 2005). Contudo, as análises estatísticas demonstraram que o Ni não possui uma correlação com o Fe e com a MO, indicando que provavelmente há outro mecanismo responsável pelo seu carreamento para o CEASJ. Corroborando a isso, Azevedo (2019) em um estudo realizado no CEASJ (MA) no período de estiagem, evidenciou que houve o carreamento do Ni pela sua adsorção, preferencialmente, pelo Al e Mn.

Na comparação de valores de metais deste estudo com outros estuários, observou-se que o estudo realizado por Manju (2020), estuário na Índia, foram encontrados valores elevados de Zn ($55,0 \mu\text{g g}^{-1}$) na superfície (0-5cm) e na parte intermediária do testemunho (25-35 cm), onde o valor máximo foi de $82,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Segundo os autores, o acúmulo de metal pesado na superfície, pode ser atribuído ao comportamento biogeoquímico único desse manguezal, em que o principal carreador geoquímico de metais deste estuário são os sulfetos. Ademais, este estuário é marcado por grande interferência antropogênica, através da descarga de resíduos domésticos e industriais, resultando nos elevados valores deste elemento a superfície. O mesmo comportamento foi observado no estudo de Xavier, et al. (2017) para o estuário do rio Ceará, onde também foram constatados valores elevados de Zn ($105,5 \mu\text{g g}^{-1}$), estando associado com a grande carga de esgoto doméstico que ocorre na região.

Estes processos diferem do que ocorre no CEASJ, ao qual apresenta baixas concentrações de metais ao longo o testemunho. Provavelmente associado à baixa interferência antrópica que ocorre ao longo da bacia de drenagem, ao qual o ambiente possui capacidade de depurar os compostos metálicos oriundos das cidades que abrangem o rio Itapecuru (SILVA, 2018). Corroborando com esta afirmação, a análise estatística demonstrou a correlação direta entre o Zn e os minerais secundários e/ou a óxidos de Fe, indicando que este elemento está associado provavelmente a forma cristalina, indicando contribuições naturais para este ambiente (CARVALHO, 2014).

É fato que os sedimentos transportados pelos rios desempenham um papel fundamental na absorção de metais traço e na capacidade de sedimentos associar-se a espécies de metal está relacionada a diferentes materiais geológicos da bacia de drenagem de origem (CHEN et al.

2000; HORTELLANI et al. 2008). A exemplificação está em um estudo proveniente do estuário Vaghotan (Índia), que indicou que altas concentrações de metais Fe, Ni e Cr estavam presentes em mais de 80% das amostras analisadas, o estudo sugeriu que o intemperismo natural de basalto e lateritas da área de captação como principal fonte desses metais para o estuário (NASNODKAR E NAYAK, 2019), ressaltando a importância do material carregado da bacia de drenagem.

O mesmo processo pode ser aplicado para a bacia de drenagem do Rio Itapecuru, pois é um ambiente composto por falésias das formações Itapecuru e Barreiras, sendo ricos em concreções alumínio – ferruginoso, constituída, principalmente, por hematitas (RODRIGUES et al. 1994). Devido a essa condição, provavelmente o aumento no teor Fe e outros elementos decorrem dessa formação geológica, através dos processos de intemperismo e erosão, fornecendo elementos para o CEASJ (DA SILVA; LIMA, 2018 E DA SILVA; SILVA, 2012).

7. CONCLUSÃO

Os valores de metais encontrados neste trabalho, testemunho 1 Ni (2,79 a 3,72 mg kg⁻¹), Zn (0,60 a 1,54 mg kg⁻¹) e Fe (0,57 a 1,20%) e testemunho 2 Pb (5,65 a 25,03 mg kg⁻¹), Ni (4,30 a 8,17 mg kg⁻¹), Zn (11,00 a 14,83 mg kg⁻¹) e Fe (0,52 a 1,61 %), foram menores do que os encontrados em outras regiões da costa do Brasil e de outros estuários no mundo

Na comparação de metais dos dois testemunhos analisados, ocorreu uma redução das concentrações de metais do fundo para o topo, exceto no Ni e Zn do testemunho 2, onde há maiores concentrações de metais em superfície. Contudo, nos dois testemunhos, as maiores concentrações se mostraram no meio do perfil vertical, para todos os metais.

Em relação a MO, os maiores valores também ocorreram na parte intermediária do testemunho, corroborando com a tendência semelhante aos metais. Contudo, o CaCO₃ apresentou um comportamento inverso, onde as menores concentrações foram no meio do testemunho e com tendência de aumento no topo do testemunho. Nas análises de MO e CaCO₃ para T2, evidenciam que a MO e CaCO₃ apresentaram o mesmo comportamento, com as maiores concentrações no fundo e com tendência de reduzir do meio para o topo.

Quanto aos princípios carreadores geoquímicos, o Fe demonstrou sua relação direta com o Zn, e a MO e o CaCO₃ mostraram que são capazes de adsorver os metais Zn e Ni presente no sedimento, reforçando sua importância como carreadores geoquímicos de metais.

O presente estudo evidenciou que o CEASJ se mostrou bem preservado, considerando as concentrações dos elementos metálicos, observou-se que o ambiente apresentou menores valores que outros ambientes estuarinos no Brasil (Parnaíba, Ceará), indicando que apesar do

crescimento demográfico na bacia de drenagem e do aumento da demanda hídrica como mudanças do uso e ocupação do solo do Rio Itapecuru, não demonstrou haver alterações significativas ao longo do tempo.

Os estudos com concentrações de metais em sistemas costeiros são de extrema importância para as populações, uma vez que o homem utiliza esses ambientes para lazer, moradia, alimentação e subsistência. Portanto é necessário o conhecimento correto sobre esses ecossistemas. Ressaltando a importância da realização de outros trabalhos que visem avaliar outros elementos metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, J. E. **Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE**. Relatório (graduação e área de concentração geoquímica de ambientes costeiros), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 1-65, 2005.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. **Metais-Traço Na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira**. *Geochemica Brasiliensis*, v. 21, n. 3, p. 304–323, 2007.

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

AMBROZEVICIUS, A. P.; ABESSA, D.M.S. **Acute toxicity of waters from the urban drainage channels of Santos (São Paulo, Brazil)**. *PANAMJAS*, v.3, n.2, p.108-115, 2008.

ARAÚJO, G. M. C; CASTRO, A. C. L; SOARES, L. S. **Mapeamento do uso e cobertura do solo nos anos de 2000 e 2010 nas sub-bacias dos Riachos Seco e Precuá, nos municípios de Bacabeira e Rosário – MA**. *Caderno de Geografia*, v.27, n.48, 2017.

AZEVEDO, I. H. R. **Dinâmica e distribuição de metais no complexo estuarino Arraial/ São José, Maranhão**. Universidade Federal do Maranhão, 2019.

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

BENGTSSON, L.; M. ENELL. **Chemical analysis**. In **Berglund, B. E. (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology**. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, p. 423–451, 1986.

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

CAEMA. COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO MARANHÃO. Disponível em: www.caema.ma.gov.br. Acesso em: 12 de setembro de 2019.

CAJARAVILLE, M.P.; BEBIANNO, M.J.; BLASCO, J.; Porte, C.; SARASQUETE, C. & VIARENGO, A. **The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach**. *Sci. Total Environ.* v. 247. p.295-311, 2000.

CARVALHO, L.M. DA S. **A Biogeoquímica de metais em sedimentos de manguezais na ilha do Maranhão**, Universidade Federal do Maranhão, 2014.

COHEN, J.C.P, SILVA DIAS, M.A. & NOBRE, C. **Environmental Conditions Associated with Amazonian Squall Lines: A Case Study**. American Meteorological Society, v. 123. p. 3129-3143, 1995.

COHEN, J.C.P. **Um estudo Observacional de Linhas de Instabilidades na Amazônia**. Dissertação de Mestrado em Meteorologia. São José dos Campos, INPE (INPE-4865 TDL/376), 1989.

COOPER, D. C.; MORSE, J. W., J. **Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments**. Environ. Sci. Technol. v. 32, p.1076- 1078, 1998.

CORRÊA, M. C. et al. Caracterização biogeoquímica da matéria orgânica em um estuário de macromaré localizado na interface Amazônia-semiárido no nordeste do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v. 6, n. 1, p. 107–120, 2019.

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

COTTA, J. A. O, REZENDE, M. O. O. PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo**. Rev.Química Nova, v.29, n. 1, p.40-45,2003.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo. **Rev. Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

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

CHESTER, R., Marine Geochemistry. London, Unwin Hyman, p. 698, 1990.

CHEN, T.; LIU, Q.; ZHENG, Y.; ZHOU, L. **Correlation patterns between magnetic parameters and heavy metals of core sediments in the Yellow River Estuary and their environmental implications**. Marine Pollution Bulletin, v. 160, p. 111590, 2020.

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

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

DEAN, W. E. Jr. **Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods**. J. Sed. Petrol. 44: 242–248, 1974.

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

FERNANDES, F. **Enriquecimento geoquímico de metais em testemunhos de sedimento, correlacionado com a granulometria e teor de matéria orgânica**. Universidade de São Paulo. 2015.

FERNANDES. M.; FONSECA. E. M.; LIMA, L. S.; SINCHER, S. E.; DELGADO, J. F.; CORREA, T. R.; AGUIAR, V. M. C.; NETO, J. A. B. **Assessment of trace metal contamination and bioavailability in a Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil)**. *Regional Studies in Marine Science*, v. 35, p. 101-143, 2020.

FORSTNER, U. WITTMANN, G. T. W. **Heavy metals in the aquatic environment**. 1984.

FUKOMOTO, M. M. **Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos**. Instituto de Oceanografia – USP. 2007.

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

GIL, M.J.; SOTO, A.M.; USMA, J.I. & GUTIÉRREZ, O.D. **Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos**. *Prod. Limpia*, v.7, n.2, p.52-73, 2012.

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

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

HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. **Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results**. *Journal of paleolimnology*, v. 25, n. 1, p. 101-110, 2001.

HORTELLANI, M. A., et al. Assessment of metallic element contamination in sediments from the Santos – São Vicente Estuarine System. **Quim Nova**, v. 31, n1, 2008.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2016. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em: 02 de setembro de 2019.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2017. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em: 15 de setembro de 2019.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2018. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em: 15 de setembro de 2019.

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

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; VERGES, L. E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New-Caledonia). **Geoderma**, New-Caledonia, v.1, n. 1, p. 1-38, 2011.

MARANHÃO. **Gerência de Planejamento e Desenvolvimento Econômico**. Laboratório de Geoprocessamento. Atlas do Maranhão. São Luís, 2006.

MENDES, A.C; TRUCKENBRODT, W. **Provenance of Albian sandstones (Itapecuru Group), eastern border of São Luís – Grajaú Basin, Maranhão, using heavy mineral analysis and mineral chemistry**. *Ciencias Naturais*, v. 4, n. 1, p. 57-74, 2009.

MANJU, M. N; RATHEESH KUMARB, C. S.; RESMIC, P.; GIREESHKUMARD, T. R.; JOSEPHA, M. M.; SALASA, P.M.; CHANDRAMOHANAKUMARE, N. Trace metal distribution in the sediment cores of mangrove ecosystems along northern Kerala coast, south-west coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, p. 110- 946, 2020.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; VERGES, L. E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New-Caledonia). **Geoderma**, New-Caledonia, v.1, n. 1, p. 1-38, 2011.

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

MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica**. *Rev. Química Nova*, v. 31, n. 6, p.1450–1454, 2008.

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

MILANEZ, B.; IX Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, Curitiba, Brasil, 2007.

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

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. Geoquímica de solo do Estado do Paraná – Horizonte B: **Relatório final de projeto**. Curitiba: Mineropar, 2005.

MIOLA, B., MORAES, J. O., PINHEIRO, L. S. Trace metal concentrations in tropical mangrove sediments, NE Brazil, **Marine Pollution Bulletin**, 2015.

MOISEENKO, T. I. **Aquatic Ecotoxicology: Theoretical Principles and Practical Application**. *Water Resour.*, Russia, v.35, n.5, p.530-541, 2008.

NOALE, R. Z. **Avaliação do Risco Ambiental em sedimentos dos lagos do riacho Cambé em Londrina pela distribuição e metais. Dissertação** (dissertação). UEL, Londrina, 2007.

NASDODKAR, M. R., NAYAK, G. N. Geochemical speciation of selected metals to understand source, bioavailability and toxicity in mudflat core sediments of a tropical (Vaghotan) estuary, India. **Regional Studies in Marine Science**. v. 31, p. 100-803, 2019.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. **Dinâmica de Metais- Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão**. Ver. Virtual de Química, Fortaleza, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

OLIVEIRA, R. C.B.; **Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do Rio Jaguaribe, nordeste do Brasil**. Tese de Doutorado - Curso em Ciência Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, 2012.

OLIVARES-RIEUMONT, S., DE LA ROSA, D., LIMA, L., GRAHAM, D.W., ALESSANDRO, K.D., BORROTO, J., MARTÍNEZ, F., SÁNCHEZ, J. Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments, Havana City Cuba. **Water Res.** v. 39, p. 3945–3953, 2005.

OYEYIOLA, A. O.; OLAYINKA, K. O.; ALO, B. I. **Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments**. Environmental monitoring and Assessment, v. 172, p. 319-327, 2011.

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade especial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP)**. 2008. p. 109. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; JÚNIOR, H. A. N.; SILVA, E. P.; LENA, J. C. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais**. **Rev. Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1259-1255, 2007.

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

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

PAULA FILHO, F.J.DE., LACERDA, L.D., De MARINS., De, AGUIAR, J.E., OVALLE, A. R. C. Natural and anthropogenic emissions of metals and nutrients to the lower contas river basin, Bahia state, Brazil, **Quim Nova**, 37. 70, 2010.

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

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

REZENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do rio São Francisco**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. P.128 2009.

REIMANN, C.; P. CARITAT. **Chemical elements in the environment**. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York: 398, 1998.

REITERMAJER, D., et al. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 400–405, 2011.

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

SABADINI-SANTOS, E., KNOPPERS, B.A., OLIVEIRA, E.P., LEIPE, T., SANTELLI, R.E. **Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil**. Mar. Pollut. Bull. v. 58, p. 601–634, 2009.

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

SAGEMAN, B. B. Em Sediments, diagenesis, and rocks; Mackenzie, F. T., ed.; Elsevier-Pergamon: Oxford, p. 115-158, 2005.

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

SANTANA L M. B. M, LOTUFO L V. C, ABESSA D M. S. **The anthropic contamination and its effects on three estuaries of Ceará coastline, Brazilian Northeast - a review**. 2015.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ-FILHO, A. O.; II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, Campinas, Brasil, 2004.

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

SANTOS, T. T. L.; MARINS, R. V.; DA SILVA DIAS, F. J. **Carbon influence on metal distribution in sediment of Amazonian macrotidal estuaries of northeastern Brazil. Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 9, p. 552, 2019.

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

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

SILVA, D. J. S; CONCEIÇÃO, G. M. **Rio Itapecuru: Caracterização Geoambiental e Socioambiental, Município de Caxias, Maranhão, Brasil**. Scientia Plena, vol. 7, num. 1, 2011.

SILVA, F. E. P. S., et al. Determinação de elementos traços na água e no sedimento do baixo curso da Bacia do Itapecuru-MA, Brasil. 2018.

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

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; C, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quim. Nova**. v. 24, p. 324-330, 2001.

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

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

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

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

XAVIER, D. A.; SCHETTINI, C.A.; FRANÇA, E. J.; FIGUEIRA, R. C.; BARCELLOS, R. L. Determination of geochemical background values on a tropical estuarine system in a densely urban area. Case study: Capibaribe estuary, Northeastern Brazil. **Marin Pollution Bulletin**. v. 123, p. 381–386, 2017.

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

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

