

Número: 405/2009 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

WINSTON FERNANDO DE LIMA GONÇALVES

SAZONALIDADE GEOQUÍMICA EM ÁGUAS INTERSTICIAIS, SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS ESTUARINOS DE CUBATÃO (SP), IMPACTADOS POR ATIVIDADES INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva **Co-orientador:** Prof. Dr. Wilson T. V. Machado

CAMPINAS Fevereiro de 2009

Catalogação na Publicação elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências/UNICAMP



Título em inglês Seasonal geochemistry in interstitial and overlying water and estuarine sediments from Cubatão (SP), impacted by industrial activities.

Keywords: - Water (Geochemistry);

- Geochemistry;

- Water contamination;

- Tropics - Climate.

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora: - Wanilson Luiz da Silva;

- William Zamboni de Mello;

- Sueli Yoshinaga Pereria.

Data da defesa: 27/02/2009

Programa de Pós-graduação em Geociências.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTOR: WINSTON FERNANDO DE OLIVEIRA GONÇALVES

Sazonalidade Geoquímica em Águas Intersticiais, Superficiais e Sedimentos Estuarinos de Cubatão (SP) Impactados por Atividades Industriais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado

Aprovada em: / /

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

Prof. Dr. William Zamboni de Mello

Presidente

Campinas, 27 de fevereiro de 2009.

À minha esposa Graciana

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Wanilson Luiz Silva pela paciência e orientação neste trabalho, pela dedicação, pela amizade, pelo acolhimento na Pós-graduação em Geociências e principalmente pela motivação dada nos momentos finais desta etapa, que não foi fácil.

Ao Professor Dr. Wilson Tadeu Valle Machado pela co-orientação, auxiliando-me juntamente com o professor Wanilson na elaboração desta dissertação.

Ao professor Dr. Maurício Corrêa (Professor da UNIP) que contribuiu muito com este trabalho, com melhorias na redação.

Aos professores doutores Bernardino Ribeiro de Figueiredo e Jacinta Enzweiler pelo apoio e ensinamentos repassados durante estes três anos de trabalho, e aos professores Sueli Yoshinaga Pereira e Alexandre Campane Vidal pelas sugestões no Exame de Qualificação.

Agradeço também à professora Ana Claudia Lemes, minha professora do técnico em química (Escola Técnica de Paulínia), que me ajudou no ingresso neste programa de pós com uma carta de referência; e, sobretudo, pelos ensinamentos em química durante oito anos, sem os quais talvez eu não tivesse concluído este trabalho.

À Lucia e à Cida do IG-UNICAMP pela ajuda cedida de bom gosto nas análises de laboratório.

À Valdirene, Ednalva e Aline da secretaria de pós pela atenção dada durante o mestrado, pela força, motivação e ajuda na solução de problemas comuns nesta trajetória acadêmica.

Aos meus amigos, todos de coração, que de uma forma ou de outra me ajudaram neste trabalho: Victor Kitaka, Leandro Barbi (Matosinho), Carla Alburguetti, Fabrício De La Nuez, Rosana Klink, Flávia Gonçalves, Tomas Shimabocuro e Lucília Mello (amigos do técnico); Sérgio Komati, Cíntia Câmara, Veridiana Campaner, Carol Stolfi, Ludimila, Joseane Catarina, Érico Nizoli, Fanny, Janaína e Aloísio (amigos da pós) e José Sérgio Nascimento, Edlene Cenedese, Thiago, Alexandre Souza, Atílio Regiani, Graziella Lima, Marcelo Paes, Guisepina, Fausto e Silvia (colegas de trabalhos – professores da UNIP).

Agradeço à minha mãe (Dona Cícera), aos meus irmãos (Andrew e Derek) e aos meus primos (Júnior, Rivanda, Gustavo, Dudu, Vagner e Deyvid) por todo o companheirismo familiar desde criança até hoje.

Um agradecimento especial ao meu pai (Sr. Vinicius) que, apesar de às vezes não acreditar no meu potencial, sempre me auxiliou na realização dos meus sonhos.

E por fim, não poderia deixar de agradecer a Deus por tudo que ele tem feito em minha vida juntamente com seus Anjos, Santos e Santas (Nossa Senhora Desatadora dos Nós, Nossa Senhora Aparecida, Nossa Senhora das Graças, Rosa Mística). De fato, este trabalho foi um milagre.

BIOGRAFIA

WINSTON FERNANDO DE OLIVEIRA GONÇALVES nasceu em Santo André, cidade da grande São Paulo, aproximadamente 20 km da capital, no 4º dia do mês de Janeiro de 1983. Casou-se em 03 de janeiro de 2009, com Graciana Fernanda de Lima, passando a se chamar desde então WINSTON FERNANDO DE LIMA GONÇALVES.

Em fevereiro de 1999 iniciou o Curso Técnico em Química na Escola Técnica de Paulínia, encerrando o curso em dezembro de 2001. Em março de 2002 iniciou o Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas, no campus de Limeira, cursando matérias nos campus de Campinas e Limeira. Foi graduado em dezembro de 2005. Durante este curso, trabalhou na Globe Química (2002), uma indústria farmacêutica, exercendo atividades em laboratório químico (controle de qualidade). Realizou análises de produtos farmacêuticos com métodos clássicos e instrumentais. Em outubro de 2003 deu início às atividades didáticas relacionadas a práticas de Ciências dos Materiais (semelhante à Química dos Materiais) para o curso de Engenharia Mecânica da Universidade Paulista (UNIP – campus de Campinas e Jundiaí). A partir de 2007 lecionou as disciplinas Química Ambiental (curso de graduação em Engenharia Mecânica), Geologia e Toxicologia, e Saneamento Ambiental (curso de graduação em Ciências Biológicas). Atualmente leciona, além destas disciplinas, Ciências dos Materiais (Engenharia Mecânica), Paleontologia (Ciências Biológicas), Físico-química e Química Geral e Inorgânica (Farmácia).

Em março de 2006 iniciou o curso de Mestrado em Geociências – área de Geologia e Recursos Naturais no Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.

As publicações mais recentes são:

GONÇALVES, W. F. O.; LUIZ-SILVA, W. Sazonalidade geoquímica em águas intersticial de sedimentos estuarinos do rio Morrão (Cubatão SP) impactados por atividades industriais. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba. Anais..., 2008. p. 376.

GONÇALVES, W. F. O.; ZOQUI, E. J.; PAES, M. Effect of grain refining and homogenizing treatment on Al-Fe-Mn-S cast alloys. In: 17^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu - PR. Anais, 2006. v. 17. p. 5080-5088.

GONÇALVES, W. F. O.; *et al.* Avaliação da toxicidade dos sedimentos dos ribeirões de Hortolândia utilizando o *cladocera Daphnia similis*. In: ECOTOX 2004 - VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2004, Florianópolis - SC. Caderno de Resumos, 2004. v. 8. p. 50-50.

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

Ayrton Senna

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	4
ÁREA DE ESTUDO E HISTÓRICO	4
MATERIAIS E MÉTODOS	6
Amostragem	6
Tratamento das amostras	9
SEDIMENTO	9
ÁGUA INTERSTICIAL	9
Tratamento dos dados	10
RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
Caracterização textural dos sedimentos e conteúdo de matéria orgânica	10
Fatores físico-químicos da água	12
Ânions e compostos iônicos	16
Geoquímica de sedimento e água	19
Al, Si, P e Fe	19
Na, Mg, Ca e K	23
Mn, Ni, Zn e As	25
CONCLUSÕES	32
REFÊRENCIAS	32
ANEXO I	39
ANEXO II	40

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Localização do sistema estuarino de Cubatão-SP e o setor amostrado no rio Morrão (adaptação de Luiz-Silva <i>et al.</i> , 2006)	5
Figura 2:	Amostradores tipo peeper utilizados neste estudo	7
Figura 3:	Esquema da disposição dos <i>peepers</i> no leito do rio Morrão	8
Figura 4:	Variação da condutividade elétrica (a) e salinidade (b) em águas superficiais e intersticiais do rio Morrão em função da profundidade (verão e inverno)	13
Figura 5:	pH (a) e Eh (b) em águas superficiais e intersticiais coletadas no inverno e verão no rio Morrão, e a relação entre estes fatores físico-químicos (c)	16
Figura 6:	Concentrações de cloreto (a) e sulfato (b), razão molar cloreto/sulfato com a média da água do mar (c) e (d) amônio em águas superficial e intersticial (diferentes profundidades) do rio Morrão amostradas no verão e inverno	18
Figura 7:	Concentrações de Al_2O_3 (a) e SiO_2 (b) em perfis sedimentares de verão e inverno.	20
Figura 8:	Concentrações de P durante o verão nas águas superficiais e intersticiais (a), e no sedimento (P_2O_5) do rio Morrão (b); (c) coeficiente de distribuição (Kd) do P entre o sedimento e a água intersticial	21
Figura 9:	Concentrações de Fe no verão e inverno nas águas superficiais e intersticiais (a) e no sedimento (Fe_2O_3) (b); (c) razão Fe/Cl; e (d) coeficiente de distribuição (Kd) do Fe entre o sedimento e a água intersticial	22
Figura 10:	Concentrações de elementos em águas superficiais e intersticiais, e sedimentos (óxidos) ao longo de perfis no rio Morrão (verão e inverno): (a) Na em água; (b) Na em sedimento; (c) Mg em água; (d) Mg em sedimento; (e) Ca em água; (f) Ca em sedimento; (g) K em água; e (h) K em sedimento	26
Figura 11:	Razões molares (a) Na/Cl ⁻ , (b) K/Cl ⁻ , (c) Mg/Cl ⁻ e (d) Ca/Cl ⁻ em águas de superfície e intersticial em perfis no rio Morrão. As razões médias da água do mar são baseadas em Taylor & McLennan (1985)	27
Figura 12:	(a) Concentrações de Mn nas águas superficiais e intersticiais, e no perfil sedimentar (b); (c) Kd do Mn; (d) relações Mn/Cl nas águas superficiais e intersticiais	28
Figura 13:	(a) Concentrações de As nas águas superficiais e intersticiais, e no perfil sedimentar (b); (c) Kd do As; (d) relações As/Cl nas águas superficiais e intersticiais	29
Figura 14:	(a) Concentrações de Ni nas águas superficiais e intersticiais, e no perfil sedimentar (b); (c) Kd do Ni; (d) relação Ni/Cl nas águas superficiais e intersticiais	30
Figura 15:	(a) Concentrações de Zn nas águas superficiais e intersticiais, e no perfil sedimentar (b); (c) Kd do Zn; (d) relações Zn/Cl nas águas superficiais e intersticiais.	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações de matéria orgânica nos sedimentos do rio Morrão	12
----------	--	----



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

SAZONALIDADE GEOQUÍMICA EM ÁGUAS INTERSTICIAIS, SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS ESTUARINOS DE CUBATÃO (SP), IMPACTADOS POR ATIVIDADES INDUSTRIAIS

RESUMO

Winston Fernando de Oliveira Gonçalves

Este trabalho apresenta concentrações sazonais de elementos maiores, menores e traco em testemunhos de sedimentos e águas intersticiais (água de poro) e de superfície do estuário do rio Morrão, situado na porção NE do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Estado de São Paulo). Matéria orgânica na fase sólida e algumas espécies químicas como Cl⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO_4^{3-} e SO_4^{2-} também são reportadas nas águas intersticiais e de superfície e discutidas em termos do ambiente físico-químico (pH, Eh e salinidade). O objetivo maior foi avaliar o risco de biodisponibilidade de metais e metalóides. A água foi amostrada por diálise in situ, usando coletores que realizam difusão, comumente chamados peepers. A região de estudo forma um complexo ambiente, onde indústrias (desde a década de 1950) coexistem com uma área do bioma Mata Atlântica e ecossistema de manguezal. Os sedimentos coletados no verão e inverno de 2007 foram silte-argilosos (lamosos), com elevadas concentrações de matéria orgânica (8,8 a 14,2%). As águas do verão (intersticial e superficial) exibiram maior salinidade e pH em relação às águas de inverno. Em contraste, os valores de potencial redox foram maiores no inverno, mostrando condições mais redutoras durante o verão. Concentrações de NO₂⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻ foram abaixo do limite de detecção instrumental após a diluição da amostra em 50X, enquanto Cl⁻ e F⁻ (este último com forte influência industrial) foram espécies que apresentaram maiores concentrações no inverno e verão, respectivamente. O conteúdo de SO_4^{2-} foi maior nas águas de inverno (intersticial e superficial) em comparação com as águas de verão, sugerindo que sulfato redução deve ser o processo dominante pelo qual a matéria orgânica do sedimento é metabolizada durante a estação quente e úmida (mais redutora). Em adição, amônio apresentou maior concentração no verão, implicando no decréscimo dos níveis de Eh e condições mais alcalinas. Alumínio, Si, P e Fe foram fortemente concentrados nos sedimentos, mas mostraram baixas concentrações nas águas intersticiais e de superfície, devido às respectivas baixas solubilidades nas condições físico-químicas do estuário investigado. Variabilidade sazonal é indicada no presente estudo para alguns elementos (e.g. As, Ni e Zn), incluindo sedimentos e águas intersticiais e de superfície, como resultado das variações de Eh e pH do ambiente. Elevadas concentrações de sulfetos de ferro nos sedimentos parecem tamponar o sistema, promovendo a precipitação de sulfetos menos solúveis (diminuindo a concentração de As, Ni e Zn na água).

Palavras-chaves: Águas intersticiais, geoquímica, peeper, difusão, metais, sazonalidade, contaminação, estuário, clima tropical.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

SEASONAL GEOCHEMISTRY IN INTERSTITIAL AND OVERLYING WATERS AND ESTUARINE SEDIMENTS FROM CUBATÃO (SP), IMPACTED BY INDUSTRIAL ACTIVITIES

ABSTRACT

Winston Fernando de Oliveira Gonçalves

This work presents the seasonal concentrations of major, minor and trace elements in sediment cores and interstitial (pore water) and overlying surface waters of the Morrão river estuary located in the northeast part of the Santos-Cubatão estuarine system, State of São Paulo, Southeast Brazil, in order to discuss the metal bioavailability. Organic matter content is shown in the solid phase, and some chemical species such as Cl⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, and SO₄²⁻ also are reported in interstitial and overlying waters. Geochemistry data are discussed in terms of the physico-chemical environment (pH, redox potential and salinity). Water was sampled by in-situ dialysis using diffusion-type pore water samplers, commonly called "peepers". The study region forms a vast environmental complex where industries (since 1950s) coexist with an area of Atlantic rain forest and mangrove systems. The sampled sediments in summer/2007 and winter/2007 were muddy, with organic matter content ranging between 8.8% and 14.2%. The summer waters (interstitial and overlying) exhibited higher salinity and pH values compared to winter waters. In contrast, redox potential values were higher in winter, showing more reducing conditions during summer. Concentrations of NO_2^- , NO_3^- and PO_4^{3-} were below the instrumental limit of detection after a 1/50 dilution with deionized water, while Cl⁻ and F⁻ (the latter with strong industrial influence) were dominant species in winter and summer waters, respectively. The SO_4^{2-} content was higher in winter waters (interstitial and overlying) in comparison with summer waters, suggesting that sulfate reduction must be the dominant process by which sediment organic matter is metabolized during the hot and humid season. In addition, ammonium concentrations were highest in summer, implicating in decrease of Eh levels and more alkaline conditions. Aluminum, Si, P, and Fe were strongly concentrated in sediments, but showed relative low values in both interstitial and overlying waters due to the respective low solubility in the physico-chemical conditions of the Morrão river estuary. Seasonal variability is indicate in the present study to some elements (e.g. As, Ni and Zn), including sediments and interstitial and overlying waters, as a result of the dominant Eh and pH conditions. High iron sulfide concentrations in the sediments seem to be a buffer, controlling the precipitation of less soluble sulfides.

Keywords: Interstitial water, geochemistry, peeper, diffusion, metal, seasonality, contamination, estuary, tropical climate.

INTRODUÇÃO

A ocupação industrial de áreas da costa tem sido considerada um dos principais fatores que provocam impacto por elementos-traço no ambiente sedimentar, como é o caso da região de Cubatão (litoral do Estado de São Paulo). Ali, as indústrias surgiram em meados da década de 1950 e desde então problemas ambientais são freqüentes, atingindo o ápice em 1984, quando a CETESB (Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental) implantou um programa antipoluição para minimizar os problemas que afetavam a atmosfera e o sistema hídrico da região (CETESB, 2001). No entanto, Luiz-Silva *et al.* (2006) mostraram concentrações elevadas de metais e metalóides nos sedimentos de superfície do ambiente do sistema estuarino de Santos-Cubatão, com valores bem acima daqueles considerados como background geogênico. Entre estes elementos, destacam-se o Hg (com valores anômalos em todos os rios do estuário), Mn (rios Morrão e Cascalho), Cd (rios Morrão e Casqueiro), Ba (rios Cubatão, Morrão e Largo do Caneu), Cu (rios Cascalho, Casqueiro, Cubatão e Morrão), La, Ca, Sr, Zn, Pb, Cr, Fe, Nb, Y, Ni e Ga (rio Morrão).

Os estudos de concentração total de metais e metalóides (geodisponibilidade) em sedimento são essenciais para a avaliação ambiental. Conceitualmente, a geodisponibilidade diz respeito à concentração total de um elemento ou composto químico em um material terrestre que pode ser liberada para o ambiente superficial ou subsuperficial por processos mecânicos, químicos ou biológicos (Smith & Huyck, 1999). No entanto, somente esta quantificação não é suficiente na avaliação do risco que a contaminação oferece à biota (biodisponibilidade). A biodisponibilidade, por sua vez, é o grau no qual um contaminante em um meio está livre para ser absorvido pelos organismos vivos, podendo ocasionalmente provocar uma malefício (toxicidade) (Smith & Huyck, 1999; Nordberg *et al.*, 2004).

Embora alguns dos metais em concentrações anômalas no sistema estuarino de Santos-Cubatão possam ser potencialmente tóxicos para a biota aquática, poucos estudos foram realizados para averiguar a biodisponibilidade dos mesmos. Boldrini & Navas-Pereira (1987) apresentaram a primeira investigação sobre bioacumulação de alguns metais neste sistema estuarino (Cu, Pb, Zn, Hg, Cd e Cr). Foi verificado que o Hg, Zn e Cu apresentaram fatores de concentração significativos nos peixes (razão das concentrações médias do metal no peixe e na água). Os teores destes metais na musculatura e víscera destes organismos foram de 0,09 a 1,01 μ g/g (Hg), 3,76 a 725 μ g/g (Zn) e 0,12 a 57,5 μ g/g (Cu), enquanto na água foram de 0,00025-0,00036 mg/L (Hg), 0,030 a 0,048 mg/L (Zn) e 0,012 a 0,022 mg/L (Cu). As razões das concentrações destes metais entre a água e a musculatura foram significativas nas 20 espécies de peixe analisadas (incluindo filtradores, onívoros e carnívoros), mostrando uma contaminação em longo prazo na região. CETESB (2001) também analisou amostras de organismos (peixes, siri, mexilhões, ostras e caranguejos) e água superficial deste ambiente e encontrou baixas concentrações de Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Ni.

Em geral, as avaliações das concentrações de metais em águas e organismos do sistema estuarino de Santos-Cubatão não têm dado atenção às questões sazonais e espaciais. Por exemplo, o rio Morrão (o mais contaminado – Luiz-Silva *et al.*, 2006) ainda não foi incluído nas avaliações. Além disso, a incorporação de metais presentes nos sedimentos pela biota aquática deve ser fortemente controlada pelas condições físico-químicas do meio, dependentes das estações do ano. Luiz-Silva *et al.* (2006) e Ramanathan (2007) mostraram que os estuários são áreas que apresentam variações na concentração de metais nos sedimentos em virtude da sazonalidade. Esta afeta diretamente as condições físico-químicas do meio e, assim, possibilita a mobilização dos metais. Isso deve ser levado em conta nos procedimentos de amostragem. Assim, estudos que revelem os mecanismos de partição de elementos químicos na interface sedimento-água nos setores mais anômalos do estuário são importantes para predizer riscos de biodisponibilidade de metais.

A predisposição de biodisponibilidade de metais nos sedimentos deste ambiente foi recentemente investigada por meio da razão AVS/SEM (sulfetos volatilizados por acidificação / metais simultaneamente extraídos - Nizoli & Luiz-Silva, 2009). Este método consiste em analisar enxofre (AVS) e os metais (SEM) que formam sulfetos em sedimento estuarino e que podem ser nocivos à biota (e.g. Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Hg). No método, o AVS e o SEM são simultaneamente quantificados em um extrato lixiviante de HCl 6 M (Di Toro et al., 1990). Tecnicamente este enxofre analisado é aquele ligado fracamente a metais nas estruturas cristalinas de alguns monossulfetos diageneticamente instáveis no ambiente. Estes monossulfetos são dominantemente de Fe (mackinawita/(Fe,Ni)S_{0,9} e greigita/Fe₂S₄ – WEBMINERAL, 2009), cujo Fe pode ser deslocado (substituído) por metais que formam monossulfetos mais insolúveis (e.g. $Zn \le Pb \le Cu \le Ni \le Cd \le Hg$, por ordem decreasente do produto de solubilidade). Assim, enquanto a concentração molar do AVS for maior que a concentração molar do SEM, o sedimento tem a capacidade de fixar Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Hg em substituição ao Fe dos monossulfetos, conforme estudos experimentais (Di Toro et al., 1990). Utilizando este método, Matamet (2007) estudou amostras dos anos de 2005/2006 do rio Cubatão no sistema estuarino em foco e mostrou excesso de metais (SEM) relativo ao AVS nas amostras coletadas no verão. Isso pode representar um potencial risco de biodisponibilidade de metais na estação quente do ano, relativa ao inverno (relação SEM/AVS < 1). Na mesma época, Nizoli & Luiz-Silva (2009) avaliaram os sedimentos do rio Morrão e mostraram que há diferenças sazonais nos níveis de AVS e SEM. No inverno, devido às maiores concentrações de AVS, especialmente nas camadas mais superficiais do perfil sedimentar, verificou-se maior retenção dos SEM. Para os sedimentos coletados no verão foi possível verificar menores valores molares de AVS e maiores de SEM, sugerindo uma menor participação dos sulfetos reativos na fixação dos metais aos sedimentos nesta época do ano. Segundo ainda estes autores, a relação AVS < SEM pode não ser determinante na biodisponibilidade de metais porque outras espécies e compostos químicos além do enxofre podem fixar metais aos sedimentos no complexo ambiente estuarino (e.g. matéria orgânica, óxido-hidróxidos de Fe e Mn).

A geoquímica de águas intersticiais é uma ferramenta alternativa importante para se avaliar o risco ao qual a biota local está exposta. Esta água é por definição aquela que se encontra entre os grãos sedimentares (também chamada de água de poro) e que realiza trocas frequentes de elementos químicos com estes materiais. Como resultado, a carga de elementos dissolvidos poderá ser deslocada para as águas superficiais (Salomons & Förstner, 1984). Estas trocas ocorrem principalmente devido às mudanças físico-químicas do meio (e.g. temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, salinidade) e podem exibir pronunciada sazonalidade especialmente em ambientes de altas latitudes, devido à dependência da temperatura das atividades microbianas (Ram & Zingde, 2000). Além disso, Salomons & Förstner (1984) determinaram que a oxidação dos íons metálicos formando óxidos, a redução à forma metálica, a formação de sulfetos, sulfatos e carbonatos, e a elevação do pH são os fatores cruciais para a precipitação destes no sedimento. Com estas precipitações, os ambientes estuarinos têm a capacidade de minimizar a toxicidade dos metais inseridos neles, seja de origem antrópica (e.g. despejos industriais) ou natural (e.g. intemperismo).

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés, e ao escoamento de rios. Eles são zonas de transição entre os ambientes terrestre e o marinho, onde há um ambiente sedimentar influenciado pela dinâmica da maré e pelas águas fluviais. A água salgada (oceânica), por ser mais densa, entra no estuário em direção à montante por baixo das águas doces (fluviais), o que justifica em muitos casos a existência de estratificação salina vertical (Cancino & Neves, 1999). Esta estratificação diferencia as águas superficiais das águas intersticiais, variando as concentrações de metais existentes em ambos os casos. Assim, a influencia de metais nos organismos destes diferentes habitates pode variar significativamente.

Vários trabalhos (em regiões estuarinas ou não) têm mostrado variações na composição elementar ao longo de perfis sedimentares ou sedimentos superficiais. Salomons & Föstner (1984), que estudaram a participação dos metais no ciclo hidrológico, comprovaram que os

metais presentes no sedimento podem sair deste substrato e mover-se para a água intersticial e, posteriormente, encaminhar-se para a água superficial. Nesta última etapa podem se tornar biodisponíveis aos organismos aquáticos. Isso demonstra a importância dos trabalhos geoquímicos que envolvem águas superficiais e intersticiais, a exemplo de alguns estudos realizados na costa brasileira. Fonseca *et al.* (2004) e Furtado *et al.* (2002) estudaram a concentração de gás metano na coluna de água e na água intersticial na lagoa Cabiúna, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, originados de processos metanogênicos (decomposição anaeróbica da matéria orgânica). Estes autores concluíram que a concentração de metano não é influenciada pela presença de nutrientes na água e aumenta em relação à profundidade nos estandes de macrófitas. Gueiros *et al.* (2003) avaliaram o Mn na interface sedimento água na Baia de Sepetiba, no litoral do Estado de Rio de Janeiro e sugeriram que naquela região o Mn é transportado do sedimento para água superficial. O estudo integrado da geoquímica de águas superficiais e intersticiais, e de sedimentos no sistema estuarino de Santos-Cubatão é importante para avaliar a partição de elementos entre estes compartimentos, e o risco iminente de metais à biota exposta.

OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo caracterizar a concentração total de elementos e compostos químicos em águas intersticiais, superficiais e em sedimentos, e discutir o potencial de biodisponibilidade sazonal de elementos-traço em uma parte contaminada por atividades industriais do sistema estuarino de Santos-Cubatão (rio Morrão).

ÁREA DE ESTUDO E HISTÓRICO

A área de estudo (Figura 1) está situada a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, no litoral do Estado de São Paulo. É dominada por um clima tropical a subtropical, o que permite a existência de um exuberante manguezal, que é um valioso fornecedor de alimentos (peixes e crustáceos) para consumo humano e serve de abrigo, área de forrageamento e reprodução para dezenas de milhares de aves residentes e migratórias do hemisfério norte (Matos, 2002). De acordo com CEPAGRI-UNICAMP (2008), o município de Cubatão tem temperaturas que variam com médias anuais (mínimas e máximas) de 27,5 °C a 28,2 °C durante o verão, e 20,7 °C a 23,6 °C durante o inverno. Os níveis de chuva variam com médias (mínimas e máximas) de 330,5 mm a 334,0 mm no verão e de 100,0 mm a 162,2 mm durante o inverno.

A região apresenta relevo escarpado, limitando a faixa estuarina a um estreito segmento de terra que integra a Baixada Santista. O estuário de estudo é alimentado por sedimentos oriundos das encostas da Serra do Mar. Esta região hospeda uma falha geológica que coloca em contato litologias de diferentes resistências à erosão, como rochas metassedimentares, que incluem filitos, xistos, rochas cálcio-silicatadas e quartzitos na porção montanhosa da área, em contraste com um complexo gnássico-migmatítico localizado na parte estuarina (Almeida & Carneiro, 1998). De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2006), a posição espacial das rochas na serra e a dinâmica do estuário possibilita a ocorrência de um background geoquímico geogênico nos sedimentos mais uniformes para os rios do sistema estuarino.



Figura 1. Localização do sistema estuarino de Santos-Cubatão-SP e o setor amostrado no rio Morrão (adaptada de Luiz-Silva *et al.*, 2006).

A região abriga o pólo industrial de Cubatão, inaugurado na década de 1950, inicialmente

com atividades petroquímicas (Couto, 2003). Posteriormente, foram instaladas outras atividades industriais como siderurgia (1963), fábrica de soda cáustica (1964) e indústrias de fertilizantes fosfáticos (a partir de 1970). Estas indústrias são as que mais contribuem com carga antrópica de elementos inorgânicos no estuário (Luiz-Silva *et al.*, 2006). Desde a implantação do pólo industrial, o estuário vem sofrendo com os despejos industriais. São dezenas de fábricas que contribuem para a poluição local sob a forma sólida, líquida e gasosa. Estudos prévios realizados na região revelam que além dos sedimentos, a água, o ar e a biota do sistema estuarino de Santos-Cubatão têm sido afetados por intensivo e contínuo lançamento de efluentes industriais e domésticos (CETESB, 1981; 1989; Boldrini & Navas-Pereira, 1987; Gutberlet, 1996). A contaminação é composta por nutrientes, elementos-traço, compostos orgânicos (hidrocarbonetos), radionuclídeos, entre outros (Braga *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2006; Luiz-Silva *et al.*, 2006, 2008).

O sistema estuarino de Santos Cubatão reúne um conjunto de rios, dentre os quais os rios Morrão, Moji e Cubatão são as principais vias diretas de despejos de efluentes industriais. Por esta razão, seus sedimentos são mais enriquecidos em elementos químicos. Despejos domésticos, lixões e aterros sanitários têm afetado mais diretamente os rios Moji, Cubatão, Cascalho e Casqueiro. De acordo com CETESB (2001), o rio Cubatão, em particular, tem sido afetado por despejos de indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes, enquanto o rio Morrão tem sofrido, especialmente, o impacto de efluentes de uma grande siderúrgica e de uma indústria de fertilizantes fosfáticos. Todos esses rios são interligados ao Largo do Caneu que finalmente ligase à Baía de Santos. O Largo do Caneu, um grande canal de navegação, abriga ainda dois grandes portos privados que atuam como receptores de matéria prima (minério de ferro e minerais fosfáticos) e no escoamento de produtos finais (aço e fertilizantes).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

A coleta de água intersticial ocorreu *in situ* por meio amostradores difusivos tipo *peeper* (Hesslein, 1976; Carignan, 1984; Carignan *et al.*, 1985; Belzile & Tessier, 1990; Di Toro *et al.*, 1990). A amostragem foi realizada no verão e inverno de 2007 em um mesmo local (marcação por meio de GPS e piquete) no rio Morrão, cuja geoquímica multi-elementar era conhecida conforme trabalho anterior (Luiz-Silva *et al.*, 2006). O local de disposição dos amostradores no sedimento distava *ca.* 8 m da vegetação de mangue, na margem direita do rio Morrão. O dispositivo de amostragem foi fabricado com placa de PVC e soldado com cola específica para o material. O *peeper* foi montado segundo oito cápsulas cilíndricas empilhadas, cada uma com

capacidade para 50 mL, com amplitude de amostragem de 40 cm de profundidade (5 x 5 cm) (Figura 2).



Figura 2. Amostradores tipo peeper utilizados neste estudo.

Após a montagem, o amostrador foi lavado com água e detergente neutro. Em seguida, foi enxaguado com água deionizada e deixado de molho em ácido clorídrico a 1% por 24 horas. Logo após, foi enxaguado novamente e seco em temperatura ambiente. Após seco, foram coladas membranas filtrantes de 0,22 µm Millipore[®] nas extremidades de cada cápsula cilíndrica, utilizando cola de silicone. Em cada cápsula do *peeper* foi inserida água deionizada através de um orifício previamente construído, e em seguida selado com cola de silicone. Após a secagem da cola, o *peeper* foi mergulhado em uma caixa de vidro com água deionizada, alimentada com fluxo de gás nitrogênio (10 L/min), com o objetivo de reduzir ao máximo a quantidade de oxigênio dissolvido na água. Este procedimento durou cinco dias, tempo no qual o nível de oxigênio dissolvido reduziu-se para uma concentração tendendo a zero mg/L (o nível de oxigênio dissolvido na água foi determinado com um oxímetro Horiba). No campo, o dispositivo foi envolvido com uma tela tipo mosqueteiro com o objetivo de proteger as membranas e, em seguida, enterrado no sedimento por um período de 20 dias. Este período tem sido considerado

satisfatório para o equilíbrio químico entre os meios por difusão iônica (Hesslein, 1976; Carignan, 1984; Spence *et al.*, 2005).

A colocação do *peeper* no sedimento no verão e inverno de 2007 foi de uma maneira tal que as duas primeiras cápsulas ficavam livres para efetivar a troca iônica com a água de superfície, conforme Figura 3. O local de coleta esteve permanentemente inundado (*peeper* submerso), mesmo na menor maré. A distância entre os amostradores foi de 60 cm e havia um declive de *ca*. 8 graus na superfície de erosão que separava os mesmos (*ca*. 7 cm de desnível; Figura 3).



Figura 3. Disposição dos *peepers* no leito do rio Morrão nos meses de fevereiro (verão) e agosto (inverno) de 2007. Os tubos de PVC foram colocados apenas no momento da recuperação dos *peepers*, quando foi recuperada conjuntamente a coluna de sedimentos justapostos.

Após os 20 dias no ambiente, o dispositivo de amostragem foi retirado, durante a maré baixa, juntamente com a coluna de sedimento envolvente que estava realizando a troca iônica. Para isso, foi utilizado um tubo de PVC de 10 cm de diâmetro e 1,5 m de comprimento (em parte representado na Figura 3). Depois de recuperado, o tubo foi cortado de tal modo que não deixasse contaminação com restos do PVC no sedimento. Em seguida, pares de água intersticial e sedimentos, correspondentes a uma mesma profundidade, foram devidamente amostrados. A água de cada cápsula foi recuperada com seringa plástica descartável e armazenada em frasco PET, enquanto os sedimentos foram coletados com espátula plástica e armazenados em sacos plásticos. A água das duas primeiras cápsulas de cada *peeper* foi considerada como uma mesma amostra de água de superfície (os conteúdos foram misturados).

Tratamento das amostras

SEDIMENTO

As amostras de sedimentos foram separadas e secadas em estufa a 40 °C. Após a secagem, os sedimentos foram moídos em moinhos de ágata para a obtenção de um pó fino.

O conteúdo de matéria orgânica foi estimado segundo Nizoli (2007), que usou a quantificação da perda por ignição proposta por Sutherland (1998), Heiri *et al.* (2001) e Van Griethuysen *et al.* (2006). No procedimento, em um cadinho confeccionado com folha de alumínio, previamente calcinado por 5 horas a temperatura de 550 °C e tarado, adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra *in natura*, a qual foi secada em estufa a 105 °C por aproximadamente 16 horas (até peso constante). Após nova pesagem (desconsiderando a umidade), as amostras foram conduzidas à mufla, onde a matéria orgânica foi carbonizada durante 5 horas a temperatura de 550 °C, sendo pesada novamente e considerando o valor da matéria orgânica igual ao valor percentual da perda de material dentro do cadinho.

Para as análises químicas foram preparadas pastilhas prensadas para a determinação de alguns elementos-traço (As, Ni e Zn) por espectrometria de fluorescência de raios X seqüencial (Philips, PW2404), inserindo 9 g de amostra e 1 g de cera (Potts, 1992). Também foram preparados discos de vidro a partir de uma amostra calcinada a 1000 °C para a determinação de elementos maiores e menores usando a mesma espectrometria (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅). Neste caso, foram utilizadas proporções de 0,4 g de amostra, 6,0 g de tetraborato de lítio (fundente) e 0,2 g de nitrato de lítio (Potts, 1992). Para o controle de qualidade analítica foram usadas amostras em duplicata e materiais de referência certificados internacionais (SRM1646 e GSD12), cujos resultados apresentaram diferenças percentuais relativas inferiores a 9%.

ÁGUA INTERSTICIAL

Após a coleta, as amostras de água intersticial foram separadas em duas alíquotas. Uma foi acidificada (1,0%) com ácido nítrico supra puro e destinada à análise de elementos de

interesse por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Fe e P) e espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na e K, além de As, Ni e Zn). Devido à elevada salinidade, as amostras foram diluídas em 50X antes das análises e posteriormente as concentrações de todos os elementos e espécies químicas foram recalculadas para a amostra não diluída. Como controle de qualidade analítica utilizou-se a amostra de referência SRM1640-NIST, e a reprodução dos valores certificados foram em geral melhor que 90%.

Em outra alíquota da amostra de água não acidificada foram realizadas análises físicoquímicas (pH, Eh e condutividade elétrica) com eletrodos específicos (equipamentos Horiba U20 e Digimed DM2 e MD3) e determinações de íons e compostos iônicos por cromatografia iônica (apenas os dados de fluoreto, cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, fosfato e amônio foram usados neste trabalho). As análises de íons apresentaram um balanço iônico dentro de 7,5%. Os resultados dos cátions maiores obtidos por cromatografia iônica não foram usados neste trabalho. Optou-se pelos dados obtidos por ICP-OES e ICP-MS que incluíram esses elementos conforme acima. A partir dos dados de condutividade elétrica foi estimada a salinidade de cada amostra a partir do programa WQM (WQM, 2009). As medidas de Eh foram realizadas com eletrodo combinado de platina e as de pH, com eletrodo combinado de vidro. Em ambos os casos, o eletrodo de referência foi Ag:AgCl ([KCl] = 3 mol L⁻¹). Os valores de Eh medidos foram recalculados para o potencial padrão do hidrogênio (*Standard hydrogen electrode –* SHE), utilizando a seguinte equação:

$$Eh_{SHE} = Eh_{medido} + 209 - 0,7 (t - 25 °C) mV$$

onde, 209 (mV) é o potencial do eletrodo de referência, relativo ao SHE, e 0,7 é um fator de correção, função da temperatura de aquisição do Eh (Nordstrom & Wilde, 1998).

Tratamento dos dados

O declive erosivo na superfície do leito do rio que separava os *peepers* (Figura 3) foi considerado na comparação dos dados físico-químicos e geoquímicos de verão e inverno. Para assegurar que os dados geoquímicos e físico-químicos de um mesmo estrato sedimentar (textura e mineralogia semelhantes) fossem comparados (verão *versus* inverno), na construção de gráficos comparativos adotou-se deslocar o perfil de verão em aproximadamente 7 cm descendente (desnível relativo – Figura 3), em função do perfil de inverno. Este ajuste dos perfis foi mais bem equacionado a partir da similaridade dos padrões de distribuição do Al₂O₃ e SiO₂, os quais são conspícuos marcadores texturais e minerais de sedimentos (Mason *et al.*, 2004). O ajuste (superposição) dos perfis de verão e inverno com base nestes elementos permitiu que os

mesmos estratos sedimentares fossem devidamente comprados.

Os resultados analíticos obtidos e os parâmetros físico-químicos foram avaliados quanto às heterogeneidades no tocante às variações sazonais, por meio de análise de variância (ANOVA, fator único, $\alpha = 5\%$ – Programa Excel). O objetivo da análise de variância foi avaliar se as diferenças observadas entre as médias das amostras das estações estudadas são estatisticamente significantes. Neste caso, foi calculado o valor do fator *F* e comparado com o *F critíco* (tabelado). Se *F* < *F* crítico, isso significa que os resultados obtidos são homogêneos, ou seja, estatisticamente iguais (ISO Guide 35, 2006; Moore & McCabe, 2002). Em contraste, *F* > *F crítico* sugere diferença estatística significante e a variação sazonal poderia ser considerada. O grau de associação entre os elementos foi avaliado por meio de coeficientes de correlação.

Em seguida, foi calculado o coeficiente de distribuição (Kd), que é a relação da concentração total de um determinado metal no sedimento (mg kg⁻¹) pela concentração deste mesmo metal na água intersticial (mg L⁻¹), sendo expresso em L kg⁻¹ (Ambrose, 1999, Haye *et al.*, 2007). Quanto menor o Kd maior será o potencial de biodisponibilidade do metal no sedimento.

Outro procedimento adotado neste trabalho foi normalizar as concentrações molares dos elementos presentes na água pela concentração molar de cloreto (Me/Cl⁻). Assumindo que a concentração do cloro é conservativa no sistema estuário-oceano (Faure, 1998), as variações nesta relação ao longo dos perfis estudados podem refletir reações entre a água intersticial e o sedimento justaposto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização textural dos sedimentos e conteúdo de matéria orgânica

As características texturais dos testemunhos estudados (exame macroscópico) foram semelhantes nos perfis de verão e inverno, com predomínio de sedimentos finos (silte-argila = lama na Figura 3). A similaridade destes perfis também pode ser revelada a partir do comportamento de elementos como Si e Al, conforme mostrado abaixo. Em contraste, sedimentos arenosos ocorrem em profundidades abaixo do posicionamento dos *peepers* (>30 cm; Figura 3). Nizoli & Luiz-Silva (2009), que estudaram a textura (difração a laser) de sedimentos de perfis coletados a poucos metros do local do presente estudo, observaram conteúdos de silte + argila variando entre 90 e 100% nos primeiros 30 cm de dois testemunhos. Segundo estes autores, abaixo desta profundidade, de fato, os sedimentos foram arenosos (57 a 78% de areia). Dados preliminares de mineralogia destes testemunhos amostrados por Nizoli & Luiz-Silva (estudo de Luiz-Silva, inédito) estão mostrando (primeiros 30 cm) a presença dominante de

minerais como magnetita e hematita (além de fases de ferro amorfas ou de baixa cristalinidade), com quantidades subordinadas de pirita, quartzo, muscovita (ou illita), caulinita e feldspatos. Este padrão textural e mineral também deve ser esperado para os sedimentos do presente estudo.

As concentrações estimadas da matéria orgânica (MO; perda ao fogo em 550 °C) presente no sedimento não variaram significativamente em função da profundidade nos perfis investigados, com valores médios de $9.9 \pm 0.7\%$ (verão) e $11.9 \pm 1.8\%$ (inverno) – Tabela 1. Estes dados são comparáveis aqueles de Nizoli & Luiz-Silva (2009) que encontraram MO com valores de $11.4 \pm 1.1\%$ (verão) e $10.7 \pm 0.4\%$ (inverno) em perfis sedimentares do rio Morrão. Moreira *et al.* (2006) estabeleceram que a concentração da MO nos sedimentos estuarinos que recebem aportes industriais, em geral, supera os 10%, pois as indústrias eliminam, juntamente com os dejetos industriais, o esgoto gerado pelos funcionários. Além disso, Odum (1977) espera que em regiões estuarinas este valor possa chegar ocasionalmente aos 25%. A MO ocupa um papel importante na fixação dos metais no sedimento anaeróbio (Tessier *et al.*, 1996; Mahony *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997; Carvalho, 2001), diminuindo assim a concentração destes constituintes na água. Por conseguinte, pode minimizar o risco de biodisponibilidade de metais.

Profundidade (cm)	(0-5)	(5-10)	(10-15)	(15-20)	(20-25)	(25-30)
Perfil de verão	8,83	9,96	9,39	10,04	10,52	10,66
Perfil de Inverno	10,00	12,89	11,22	9,84	13,1	14,15

Tabela 1. Concentrações de matéria orgânica (%) em perfis sedimentares do estuário do rio Morrão.

Fatores físico-químicos

Os resultados de condutividade elétrica e salinidade (estimada a partir da condutividade elétrica) estão representados na Figura 4. As amostras de águas coletadas apresentaram salinidade de 13,4 a 26,2 ‰, típica de água salobra segundo CONAMA (2005). Observando os gráficos da Figura 4, nota-se que os dados do verão (média = $24,8 \pm 1,1 \%$) são bem superiores aos do inverno ($15,0 \pm 0,9 \%$). De fato, Moser *et al.* (2005), que avaliaram a salinidade das águas de superfície da boca do canal de Santos (prolongamento sul do Largo do Caneu da Figura 1 do presente estudo), mostraram uma leve sazonalidade com valores mais elevados no verão ($33,5 \pm 2,7 \%$) em relação ao inverno ($31,7 \pm 0,6 \%$). Estes valores se referem aos meses de janeiro/2000 e agosto/1999 com coleta de amostras durante a maré alta. Aguiar & Braga (2007) também notificaram leve sazonalidade na parte superior do canal de Santos (cabeceira do Largo do Caneu na Figura 1), com valores de verão ($31,17 \pm 2,0 \%$), em geral, superiores aos de

inverno $(30,69 \pm 3,34 \%)$ durante a maré alta (período de 2000–2001; amostras de superfície). Contudo, estes últimos autores observaram situação oposta quando a coleta da água foi realizada na maré baixa, com valores de salinidade no verão $(29,53 \pm 3,42 \%)$ levemente menores que os de inverno $(31,23 \pm 1,76 \%)$. Isso mostra que as mudanças nas concentrações de sais ao longo do ano neste ambiente podem ser complexas.

Sazonalidade semelhante à encontrada no presente trabalho também foi notificada por Leonir *et al.* (2007) no estuário da Lagoa dos Patos (Estado do Rio Grande do Sul), com valores de salinidade maiores no período úmido/verão (*ca.* 24 a 27 ‰) em relação ao seco/inverno (*ca.* 14,5 a 17,5 ‰). O estudo foi realizado com águas de superfície no período de 2002–2003. Esta situação também havia sido constatada por Moller Jr. *et al.* (1991) no estuário da Lagoa dos Patos que propuseram tendência de água mais doce no inverno e água salgada no verão. Por outro lado, vários ambientes estuarinos brasileiros mostram maior salinidade durante a estação chuvosa frente ao período seco, devido à maior mistura de águas provindas do continente, como revelado em vários trabalhos no Nordeste do Brasil (Silva *et al.*, 2003; Lacerda *et al.*, 2004; Barros *et al.*, 2008) e no Estado de Santa Catarina (Grace *et al.*, 2008).

Em geral, os níveis de salinidade no sistema estuário-oceano devem variar em função da profundidade. Na área estuarina da Lagoa dos Patos, Baumgarten *et al.* (2001, 2005) encontraram variações com valores entre 1 e 20 ‰, dependendo da profundidade da água intersticial e localização. Por outro lado, Oberdorfer *et al.* (2008) estudaram a hidrogeoquímica da Baía do Flamengo (Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo) e encontraram uma salinidade nas águas intersticiais superior a 30 ‰.



Figura 4. Variação da condutividade elétrica (a) e salinidade (b) em águas superficiais e intersticiais do rio Morrão em função da profundidade (verão e inverno).

Os valores de pH nas duas estações do ano estão representados na Figura 5a. As amostras de inverno apresentaram-se levemente ácidas (pH entre 6,52 e 7,01 – média = 6,73 \pm 0,21) e a

amostra representante da água superficial apresentou pH igual a 6,44. Ao contrário, no verão, as amostras apresentaram-se mais alcalinas, com a água superficial mostrando pH = 7,72 e as intersticiais com valores entre 7,80 e 8,03 (média = 7,91 \pm 0,10). Em geral, foi observada uma leve tendência de incremento dos valores de pH com a profundidade em ambos os perfis. Este aspecto também foi observado por Otero *et al.* (2006) em perfis sedimentares do estuário de Cananéia (litoral sul do Estado de São Paulo).

Sutis variações nos níveis de pH no Largo do Caneu (ou Canal de Santos, próximo ao local deste estudo) também foram observadas por Aguiar & Braga (2007) em águas de superfície, embora os valores encontrados por estes autores tenham sido mais alcalinos para ambas as estações (7,79 \pm 0,24/inverno *versus* 8,01 \pm 0,24/verão).

O CONAMA (2005) estipulou faixa de pH para águas salobras (classe 2) dentro do intervalo de 5,0 a 9,0, compatível com as águas de superfície do presente estudo. Cuzzuol & Campos (2001) estabeleceram pH entre 6,5 e 7,7 para sedimentos do estuário do Rio Mucuri, Estado da Bahia. Baumgarten *et al.* (2001 e 2005) encontraram variações de pH entre 7 e 9 nas águas superficiais e intersticiais no sul do estuário da Lagoa dos Patos ao longo de um ano em uma enseada não contaminada. Furtado *et al.* (2002) trabalharam nos estuários da região norte do Estado do Rio de Janeiro (Imboacica, Cabiúnas e Ilha Comprida) e encontraram variações de pH de 4,5 a 8,0.

Em concordância com o presente estudo, Lacerda *et al.* (2004) encontraram variações sazonais de pH nas águas superficiais do estuário Botafogo (Estado de Pernambuco), com valores mais alcalinos na época úmida (7,9 a 8,4) em comparação ao período seco do ano (7,1 a 8,1). Estes autores observaram que os valores maiores em cada estação ocorreram durante a maré baixa. Nizoli & Luiz-Silva (2009) também avaliaram a variação de pH na água de poro de perfis sedimentares (70 cm) do rio Morrão e não encontraram sazonalidade clara, com valores médios de 7,1 \pm 0,1 (verão/2006) e 7,0 \pm 0,22 (inverno/2005). Em adição, Matamet (2007) estudou o estuário do rio Cubatão, próximo ao rio Morrão, e mostrou expressivos intervalos de valores de pH na água de poro de sedimentos coletados no inverno/2005 (6,04 a 7,66) e verão/2006 (6,79 a 7,65) ao longo de testemunhos com 50 cm de profundidade. Contudo, a sazonalidade não foi evidente. Estes dois últimos trabalhos, diferentemente do presente estudo, mediram o pH a partir da inserção do eletrodo nas amostras de sedimento, após a coleta com tubos de PVC.

Os valores de Eh das amostras de águas superficiais e intersticiais nas duas estações amostradas no presente estudo foram sub-óxicos (Figura 5b), de acordo com Otero *et al.* (2006). A água superficial não mostrou variação de potencial redox entre o verão (166 mV) e inverno (168 mV). No entanto, as águas intersticiais do verão apresentaram valores de potencial redox

menores (155 a 161 mV) em comparação com as amostras de inverno (183 a 198 mV). No verão, foi observada uma tendência de diminuição do Eh com a profundidade. Ao contrário, no perfil de inverno, uma tendência de incrementos do potencial redox ocorreu até os 20 cm de profundidade, e a partir de então houve diminuição dos valores de Eh com a profundidade. As águas intersticiais mais ao topo do perfil de inverno parecem ter forte influência da água de superfície mais redutora. O padrão do potencial redox mostrado no perfil de verão é compatível com aquele notificado por Otero *et al.* (2006) e Ferreira *et al.* (2007) em sedimentos do estuário de Cananéia (SP). O incremento do Eh com a profundidade parece estar relacionado com a atividade de raízes do manguezal, que produz um incremento na demanda de microorganismos anóxicos, conduzindo a um decréscimo no potencial redox (Otero *et al.*, 2006). Conforme relatado anteriormente, os locais de coleta das amostras deste estudo distavam *ca.* 8 m da vegetação de mangue (*Rhizophora*), situação parecida com aquela de Otero *et al.* (2006) que estudaram sedimentos afastados 3 m do manguezal. O presente estudo corrobora que a atividade de microorganismos é sugestivamente mais intensa no verão, devido a maior temperatura que impulsiona um maior metabolismo da matéria orgânica com a profundidade.

Nizoli & Luiz-Silva (2009) encontraram valores de Eh irregulares ao longo de testemunhos de sedimentos do rio Morrão e, em concordância com o presente estudo, o potencial redox foi, de fato, mais redutor no verão ($12 \pm 35 \text{ mV}$; intervalo de -34 a 63 mV), quando comparado ao inverno ($57 \pm 39 \text{ mV}$; intervalo de 8 a 158 mV). Estes valores foram obtidos a partir da inserção do eletrodo de Eh nas amostras de sedimento, após sua coleta com tubos de PVC. Assim, diferenças sazonais no potencial redox do ambiente sedimentar do rio Morrão são sugeridas. Os valores de Eh do presente estudo estão dentro do intervalo encontrado na Baía de Moreton, Austrália, cujos dados variaram entre -201 e + 260 mV (Burton *et al.*, 2005).

A correlação pH–Eh neste estudo foi significativa (p < 0,05) e negativa apenas nos dados de verão (n = 5; Figura 5c). Este padrão de relação inversa entre estas variáveis foi encontrado também por Madureira *et al.* (1997) que estudaram os efeitos geoquímicos do enxofre em sedimentos colonizados por plantas aquáticas no estuário do rio Tagus (Portugal). Em adição, os estudos de Otero *et al.* (2006) com águas intersticiais em Cananéia (SP), que usaram solos de manguezais e sedimentos sem vegetação, também mostraram correlação negativa entre o potencial redox e o pH. Em contraste, a correlação inexpressiva entre pH e Eh nas amostras do inverno do presente estudo mostra a complexidade físico-química que envolve este período seco do ano.





Figura 5. pH (a) e Eh (b) em águas superficial e intersticial coletadas no verão e inverno no rio Morrão, e a relação entre estes fatores físico-químicos (c).

Ânions e compostos iônicos

Alguns compostos iônicos apresentaram valores de concentração abaixo do limite de detecção instrumental nas águas de superfície e intersticiais, tais como nitrito (<0,002 mg L^{-1}) e nitrato (<0,01 mg L^{-1}), após diluição das amostras em 50X (valores não mostrados).

O mesmo aconteceu com o flúor na água superficial de inverno, com baixa concentração $(< 0,01 \text{ mg L}^{-1})$ em comparação à água de verão $(5,4 \text{ mg L}^{-1})$ (Anexo I). Nas águas intersticiais, os valores de F⁻ também foram superiores no verão $(3,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ a } 7,2 \text{ mg L}^{-1})$ em relação ao inverno $(0,9 \text{ mg L}^{-1} \text{ a } 3,9 \text{ mg L}^{-1})$, e em ambos os perfis as concentrações incrementaram com a profundidade. O flúor é um elemento conservativo na água do mar (em média, 1,3 mg L⁻¹ nos oceanos e 0,003 mg L⁻¹ nos rios; Faure, 1998) e as concentrações elevadas especialmente no verão do presente estudo sugerem aporte antrópico de indústrias de fertilizantes. Grace *et al.* (2008) estudaram o comportamento do flúor em águas estuarinas da Baía de Babitonga (Estado de Santa Catarina) e encontraram variações expressivas nas concentrações deste halogênio em águas profundas (verão = 2,5–10 e inverno = 94–136 mg L⁻¹). As concentrações elevadas foram decorrentes de atividades agrícolas, com aporte mais diluído durante o período mais chuvoso.

As concentrações de cloreto (Figura 6a) no rio Morrão variaram de 8980 mg L⁻¹ (mínima

do verão) a 12053 mg L^{-1} (máxima do inverno), sendo mais concentrado no inverno. A diluição por águas continentais deve ser a principal razão das menores concentrações deste elemento durante o verão. O Cl⁻ é um elemento conservativo na água do mar, pouco reativo e sua concentração interfere diretamente na salinidade da água (Faure, 1998). A concentração média de Cl⁻ em águas oceânicas é de 19500 mg L⁻¹ (Taylor & McLennan, 1985). Sendo o Cl⁻ um elemento conservativo, é possível utilizá-lo como referência para outros componentes, como por exemplo, o sulfato, que, no presente estudo, mostrou maiores concentrações no inverno (937–1609 mg L^{-1} contra 676–1234 mg L^{-1} no verão) e diminuição dos valores com a profundidade em ambas as estações amostradas (Figura 6b). McGowana & Martins (2007) relacionaram a concentração molar de sulfato por cloreto e investigaram a variação desta razão em função da profundidade, em estudo com os nutrientes presentes nas águas intersticiais de uma região litorânea na Flórida (Estados Unidos da América). Estes autores encontraram uma razão molar média de 0,05, equivalente à média da água do mar (conforme dados de Taylor & McLennan, 1985). A Figura 6c representa esta mesma normalização do sulfato por cloreto (razão molar) do presente estudo. Durante o verão, ao longo de todo o perfil, esta razão foi inferior àquela de McGowana & Martins (2007), incluindo a água superficial. No entanto, no perfil de inverno a razão observada na água superficial foi superior ao valor obtido por estes autores, e diminuiu com a profundidade. Isso indica que no rio Morrão há sulfato redução em maior atividade nas águas intersticiais mais profundas e o processo é ligeiramente mais intenso durante a estação quente e úmida do ano (mais redutora).

A diminuição da concentração de sulfato em função da profundidade é conseqüência da atividade anaeróbia ser mais freqüente nas regiões mais profundas do sedimento (menor atividade de microorganismos aeróbios e maior atividade de microorganismos anaeróbios). No rio Morrão, o sulfato está mais concentrado durante o inverno (Figura 6b), quando o pH é mais ácido (Figura 5a) e o Eh é mais oxidante, em relação à estação chuvosa (Figura 5b). A presença de sulfeto na água (H₂S) e a pirita (FeS₂) ou especialmente monossulfetos de ferro (mackinawita, greigita, comumente referidos como AVS – *acid volatile sulfide*) no sedimento contribuem para que o Eh seja, de fato, mais redutor no verão (Nizoli & Luiz-Silva, 2009). No inverno, estes sulfetos se oxidaram conforme as reações 1, 2 e 3 (Otero *et al.*, 2006). Isso pode explicar o porquê do pH ser mais ácido no inverno. Neste período, o sulfato entra em equilíbrio com a água e favorece a formação de mais íons H_3O^+ (hidrogênio iônico), conforme demonstram as reações 1, 2 e 3.

Oxidação da pirita:

$$FeS_2 + 7/2O_2 + 3H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$
 (1)

Oxidação do monossulfeto de ferro (AVS):

$$FeS + 3/2O_2 + 3H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_3O^+ + 2e^-$$
 (2)

Sulfeto presente na água intersticial:

$$3H_2S + 6O_2 + 4e^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$
 (3)



Figura 6. Concentrações de cloreto (a) e sulfato (b), razão molar cloreto/sulfato com a média da água do mar (c) e (d) amônio em águas superficial e intersticial (diferentes profundidades) do rio Morrão amostradas no verão e inverno.

Esta transformação de sulfeto em sulfato é fortemente influenciada pelas condições físico-químicas do meio. Durante a estação úmida, com o aumento das precipitações pluviométricas, há transporte de material presente no mangue para a região estuarina, enriquecendo-a com matéria orgânica (Otero *et al*, 2006). Este enriquecimento em material orgânico acelera a sulfato redução, conservando o ambiente redutor e o pH mais alcalino.

A concentração de amônio presente em água também influencia o comportamento dos parâmetros físico-químicos. Naturalmente em ambiente estuarino, ele é originado da

mineralização da matéria orgânica e tende a aumentar o pH e diminuir o Eh, tornando o meio mais alcalino e redutor. Contudo, na área de estudo, atividades ligadas à fabricação de fertilizantes também devem contribuir para os elevados valores de NH4⁺ encontrados. Valores dessa magnitude (79,4 mg L^{-1} de NH₄⁺) foram encontrados, por exemplo, em um estuário no SE da Índia e atribuídos à contaminação por fertilizantes (Rajkumar et al., 2008). A Figura 6d expressa a variação do íon amônio nas águas superficial e intersticial nas duas estações do ano consideradas. Comparando a concentração de sulfato (Figura 6b), amônio (Figura 6d), pH (Figura 5a) e Eh (Figura 5b), verifica-se que quando o amônio é mais concentrado (verão) o pH é mais alcalino, o Eh é mais redutor e a concentração de sulfato é menor (inverno = amônio menos concentrado). Moser et al. (2005) também observaram uma predominância maior de NH4⁺ (apenas águas de superfície foram avaliadas) durante o verão no sistema estuarino de Santos-Cubatão. Mozeto et al. (2001), que estudaram o ambiente sedimentar da represa de Guarapiranga (grande São Paulo), também encontraram concentrações de amônio mais elevadas nas águas intersticiais mais profundas, semelhante ao presente estudo. Este aumento da concentração de amônio em zonas mais profundas pode decorrer da mineralização da matéria orgânica (quantidade significativa na área de estudo) que não é oxidada. Já na superfície, o amônio é oxidado por bactérias nitrificadoras.

Geoquímica de sedimento e água

Al, Si, P e Fe

Nas águas superficial e intersticial, tanto no inverno como no verão, o Al apresentou valores abaixo do limite de detecção instrumental ($<26 \ \mu g \ L^{-1}$ – Anexo I), após diluição da amostra em 50X. O silício foi analisado em amostra diluída e apenas nas águas do verão e os resultados também foram abaixo do limite de detecção instrumental ($<2 \ \mu g \ L^{-1}$ – Anexo I). Embora as concentrações destes elementos nos sedimentos tenham sido significativas (Figura 7), as baixas concentrações na água são explicadas pela baixa solubilidade dos mesmos nas condições de pH (6,44 a 8,03) encontradas na área de estudo. O alumínio é mais solúvel apenas em pH < 4,5 e > 9, e o Si, em pH > 9 (Teixeira *et al.*, 2000).

Nos sedimentos, os valores médios de Al (na forma de Al₂O₃) foram semelhantes nos perfis de verão (média = $6,3 \pm 0,5\%$) e inverno ($6,4 \pm 0,9\%$) – Figura 7a. Valores médios equiparáveis nas duas estações também foram notificados para o Si (SiO₂ = $24,2 \pm 8,0\%$ no verão e $25,5 \pm 7,6\%$ no inverno) – Figura 7b. Estes elementos são bons indicadores petrogenéticos e a coincidência dos seus modelos de distribuição nos perfis de verão e inverno revelam semelhanças textura e mineral nestes perfis sedimentares. Este aspecto é muito

importante porque possibilita a comparação das variáveis geoquímicas e físico-químicas deste estudo em tipos sedimentares semelhantes nas duas estações do ano pesquisadas.

Alguns trabalhos (Luiz-Silva *et al.*, 2006, 2008; Machado *et al.*, 2008) têm mostrado que o Al é um elemento de origem natural (geogênica) nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão, ligado especialmente aos argilominerais e feldspatos. A estes minerais, e a outros minerais siliciclásticos presentes nos sedimentos (e.g. quartzo, micas – Luiz-Silva, dados inéditos), associa-se o silício, o qual deve ser um elemento igualmente geogênico neste ambiente, embora não tenha sido ainda suficientemente investigado.



Figura 7. Concentrações de Al_2O_3 (a) e SiO₂ (b) em perfis sedimentares de verão e inverno do rio Morrão.

Apenas dados de P referentes à amostragem de verão são apresentados neste trabalho. As concentrações deste elemento nesta estação variaram entre 1,7 e 2,5 mg L⁻¹ nas águas superficial e intersticial (Figura 8a), e no sedimento, entre 1,58% e 2,04% (na forma de P₂O₅ – Figura 8b ou 6900–8900 mg kg⁻¹ de P elementar). Este intervalo de valores no sedimento é muito alto provavelmente devido à contaminação industrial (indústria de fertilizantes). Luiz-Silva *et al.* (2008), por exemplo, estabeleceram um nível de 725 ± 59 mg kg⁻¹ de P elementar para o background geogênico do rio Morrão (sedimentos entre 220 e 260 cm de profundidade). Martins *et al.* (2007) encontraram valores de 77,5 mg kg⁻¹ a 157,1 mg kg⁻¹ de P nos sedimentos do estuário do rio Jaguaribe (Ceará), sugerindo que, de fato, os valores de P nos sedimentos do rio Morrão são muito elevados. O incremento da concentração do P com a profundidade nas águas intersticiais (Figura 8a) é um fenômeno normal em estuários tropicais (Bava & Seralathan, 1999). Isso ocorre devido à mineralização da matéria orgânica e dissolução de fases sólidas fosfatadas em condições mais redutoras, as quais incrementaram com a profundidade do perfil de verão (Figura 5b).

O coeficiente de distribuição (Kd) do P (Figura 8c) referente apenas ao verão apresentou



uma diminuição significativa em função da profundidade da coluna sedimentar.

Os resultados de Fe na água estão expressos na Figura 9a. Na água superficial, durante o verão, a concentração deste metal foi 11,7 μ g L⁻¹, ao passo que no inverno, 44 μ g L⁻¹. Na água intersticial a diferença foi mais significativa. Enquanto a concentração máxima no verão alcançou 59,6 μ g L⁻¹, no inverno a concentração de Fe na água intersticial variou de 307 a 5484 μ g L⁻¹. CONAMA (2005) estabeleceu que a concentração de Fe em águas salobras (Classe 2) deve ser no máximo 0,3 mg L⁻¹ (300 μ g L⁻¹).

A Figura 9b mostra que a concentração de Fe₂O₃ nos sedimentos da área de estudo chegou a superar os 50% em peso em ambas as estações pesquisadas, as quais apresentaram intervalos semelhantes, com valores oscilando entre 32,5 e 52,3% (Fe elementar = 22,7 a 36,6%) no perfil sedimentar de verão, e entre 30,2 e 50,6% (Fe = 21,1 a 35,4%) na coleta de inverno. Estes valores podem ser considerados fortemente anômalos nos sedimentos e são admitidos como decorrentes de atividades siderúrgicas (Luiz-Silva *et al.*, 2006, 2008). Luiz-Silva *et al.* (2008) estabeleceram que o background geogênico do Fe nos sedimentos do rio Morrão deva ser 4,69 \pm 0,12%, que corresponde aos sedimentos mais profundos (>220 cm) – pré-atividades siderúrgicas na região.

As baixas concentrações do ferro na água, em oposição às elevadas concentrações deste

metal nos sedimentos do presente estudo, são decorrentes da baixa solubilidade do mesmo nas condições de pH e Eh do ambiente. No ambiente do rio Morrão, os minerais dominantes de ferro são magnetita/Fe₃O₄ (Fe²⁺ + 2Fe³⁺) e hematita/Fe₂O₃ (2Fe³⁺). Em condições redutoras (ou subóxicas), o ferro solubilizado é Fe²⁺, e isso não ocorre em pH acima de 2 (pH de hidrólise; Licht, 1998). Em adição, o Fe³⁺, em condições mais oxidantes, apresenta comportamento semelhante ao Al³⁺, com difícil solubilização no intervalo de pH entre 4,5 e 9 (Faure, 1998).



Figura 9. Concentrações de Fe no verão e inverno nas águas superficial e intersticial (a) e no sedimento (Fe_2O_3) (b); (c) razão molar Fe/Cl⁻; e (d) coeficiente de distribuição (Kd) do Fe entre o sedimento e a água intersticial.

As relações Fe/Cl⁻ na Figura 9c têm exatamente os mesmos traços que são apresentados na Figura 9a (concentração de Fe na água). Esta relação mostra que as concentrações do Fe não são influenciadas pela água do mar, mas sugestivamente pelos níveis anômalos antrópicos encontrados nos sedimentos.

Os valores de Kd do Fe (Figura 9d) apresentaram diferenças significativas entre as estações do ano pesquisadas, com os valores do verão muito superiores aos do inverno. Como resultado, há maior suscetibilidade à biodisponibilidade deste metal na estação fria do ano.

A presença de monossulfetos (AVS) no sedimento pode contribuir para o aumento de Fe na água intersticial, pois os monossulfetos (predominantemente de Fe) tendem a fixar metais mais insolúveis, liberando o Fe para a forma solúvel. No rio Morrão, Nizoli (2007) concluiu que os níveis de AVS ao longo de perfis sedimentares são menores no verão (0,87 ± 1,1 μ mol g⁻¹) em comparação ao inverno (5,8 ± 9,2 μ mol g⁻¹). Como resultado, a maior carga de AVS no inverno (e possivelmente substituição do Fe por metais mais insolúveis) tende a contribuir com mais Fe para a água nesta estação, como mostrado no presente estudo. De fato, elementos que formam monossulfetos mais insolúveis que o Fe (e.g. Ni e Zn) apresentaram concentrações maiores na água durante o verão, como se verá mais adiante neste trabalho.

Na, K, Mg e Ca

Os elementos sódio, potássio, magnésio e cálcio são conservativos na água do mar (principais responsáveis pela salinidade). Estes não possuem toxicidade iminente e não são considerados, por exemplo, no padrão de qualidade e toxicidade de água. Luiz-Silva *et al.* (2008) definiram valores de background geogênico nos sedimentos do estuário do rio Morrão para estes elementos, com concentrações de $1,26 \pm 0,08\%$ (Na), $1,73 \pm 0,07\%$ (K), $1,06 \pm 0,04\%$ (Mg) e $0,41 \pm 0,05\%$ (Ca). No presente estudo, as concentrações do Na (0,96 a 1,26%), K (0,58 a 1,16%) e Mg (0,78 a 1,63%) nos sedimentos podem ser admitidas como geogênicas, mas há possivelmente contribuições antrópicas nas concentrações do Ca (2,64 a 4,00%), ligadas provavelmente à indústria de fertilizantes (Luiz-Silva *et al.*, 2008).

A Figura 10 compara a concentração de cada um destes metais na água e no sedimento (na forma de óxido) em função da profundidade. O Na na água (Figura 10a) foi o elemento que sofreu menos variações, seja em função da profundidade ou da sazonalidade, com concentrações dentro da faixa de 5022 a 6647 mg L⁻¹. Entretanto, uma leve superioridade das concentrações deste metal durante o verão (parte superior do perfil), relativa ao inverno, foi observada (águas superficial e intersticial – Figura 10a). Já no sedimento (Figura 10b), os valores de Na (na forma de Na₂O) variaram de 1,3 a 1,7% (verão e inverno) e foi observada uma leve tendência em aumentar a concentração deste óxido com o incremento da profundidade. O potássio nas águas (Figura 10c) apresentou comportamento semelhante ao Na, com concentrações entre 173 mg L⁻¹ e 259 mg L⁻¹. No sedimento, o K₂O variou suas concentrações de forma semelhante no verão (0,8 e 1,4%) e inverno (0,7 e 1,2%) e seu padrão é similar aquele apresentado pelo Si e Al (comparar Figuras 10d, 7a, 7b), sugerindo sua ligação com minerais aluminossilicáticos.

O Mg na água (Figura 10e) apresentou concentração máxima entre 5 e 15 cm de profundidade, com valores máximos de 737 mg L^{-1} no verão e 684 mg L^{-1} no inverno. No sedimento (Figura 10f), a concentração de MgO mostrou tendência de crescimento com o aumento da profundidade (até 20–25 cm) nas duas estações do ano estudadas, com valores

máximos de 2,7% no verão e 2,2% no inverno.

A Figura 10g representa os resultados de Ca na água, o qual mostrou comportamento semelhante ao Mg, com concentrações entre 162 mg L^{-1} e 213 mg L^{-1} no verão, e 187 mg L^{-1} e 232 mg L^{-1} no inverno. No sedimento (Figura 10h), o CaO apresentou padrão contrastante (r = -0,57; significativa em p < 0,05) entre as duas estações pesquisadas, com os maiores valores no inverno (5,6%) e os menores no verão (3,7%).

A Figura 11 mostra as razões molares Na/Cl⁻, K/Cl⁻, Mg/Cl⁻ e Ca/Cl⁻ nos dois perfis sazonais estudados e as médias encontradas na água do mar com base em Taylor & McLennan (1985). As razões Na/Cl⁻ e K/Cl⁻ mostraram comportamentos idênticos, com valores inferiores no inverno e superiores no verão, em relação às razões médias da água do mar (Figuras 11a-b). Similaridades também foram notadas entre Mg/Cl⁻ e Ca/Cl⁻, cujas razões relativas à água do mar foram invariavelmente menores no inverno, e maiores apenas em parte das águas intersticiais de verão (Figuras 11c-d). As razões Na/Cl⁻, K/Cl⁻, Mg⁺/Cl⁻ e Ca/Cl⁻ menores nas águas de inverno em comparação à água do mar sugerem mistura das águas estuarinas com águas possivelmente meteóricas. Devido às baixas razões terem sido encontradas em ambas as águas intersticiais e superficiais, é provável que o caminho da água meteórica seja através dos sedimentos como fluxo subterrâneo. Alternativamente, reações diagenéticas podem alterar a concentração de cátions na água, tal como trocas catiônicas em argilominerais e precipitação/solubilização de halóides. Pelo menos a halita (NaCl) é um mineral comum nestes sedimentos, identificado por difração de raios X (Assis et al., inédito). Durante o verão foi observado um equilíbrio nas águas de superfície das razões Na/Cl⁻, K/Cl⁻, Mg/Cl⁻ e Ca/Cl⁻ com a água do mar. Nesta estação, este equilíbrio foi quebrado nas águas intersticiais com incrementos nas razões elemento/Cl⁻, especialmente entre 0 e 15 cm de profundidade, possivelmente como resultado de desorção catiônica em minerais e/ou dissolução de halóides. Estas razões maiores neste intervalo de profundidade podem ser devido ao tempo de residência maior das águas intersticiais, como conseqüência de menor permeabilidade dos sedimentos estudados (silte-argilosos). Abaixo dos 15 cm de profundidade, as razões Na/Cl⁻ e K/Cl⁻ no verão diminuíram e se aproximaram dos valores da água do mar, enquanto Mg/Cl⁻ e Ca/Cl⁻ ficaram abaixo da média da água do mar e próximos aos valores encontrados no inverno. A diminuição destas razões abaixo de 15 cm no perfil de verão pode ser uma influência de águas meteóricas (subterrâneas) que fluiriam mais facilmente na camada arenosa imediatamente abaixo dos perfis investigados (Figura 3).

Mn, Ni, Zn e As

A literatura destaca que Mn, Ni, Zn e As são elementos que apresentam algum tipo de

toxicidade, quando incorporados em excesso ao metabolismo da biota aquática ou terrestre. Smith & Huyck (1999) consideram estes elementos como sendo, no mínimo, possíveis carcinogênicos e a *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR, 2005) considera o As como o primeiro de uma lista dos 10 mais perigosos em escala global.

No presente estudo, o Mn apresentou valores de concentração tendenciosamente maiores no inverno (125 a 1832 μ g L⁻¹), especialmente na água intersticial mais profunda, em comparação ao verão (671 a 1030 μ g L⁻¹) – Figura 12a. CONAMA (2005) limitou a concentração de Mn em águas salobras (classe 2) em 100 μ g L⁻¹, concentração esta superada nas amostras deste estudo. Em contrapartida, Gueiros *et al.* (2003) encontraram concentração de até 3800 μ g L⁻¹ na Baía de Sepetiba (Estado do Rio de Janeiro).



Figura 10. Concentrações de elementos em águas superficial e intersticial, e em sedimentos ao longo de perfis no rio Morrão (verão e inverno): (a) Na em água; (b) Na₂O em sedimento; (c) K em água; (d) K₂O em sedimento; (e) Mg em água; (f) MgO em sedimento; K em água; e (h) K₂O em sedimento.



Figura 11. Razões molares (a) Na/Cl⁻, (b) K/Cl⁻, (c) Mg/Cl⁻ e (d) Ca/Cl⁻ em águas de superfície e intersticial em perfis no rio Morrão. As razões médias da água do mar são baseadas em Taylor & McLennan (1985).

Nos sedimentos do rio Morrão (Figura 12b), as concentrações de MnO foram semelhantes nos perfis de verão (0,47-0,85%) e inverno (0,47-0,87%) – intervalo de 3600–6700 mg kg⁻¹ de Mn elementar. Luiz-Silva *et al.* (2008) estabeleceram o background do Mn no rio Morrão em 645 ± 176 mg kg⁻¹, inferior, portanto, aos valores encontrados nos sedimentos deste estudo. Estes autores atribuíram as anomalias de Mn ao aporte antrópico da siderurgia local. Corrobora este fato a semelhança entre os perfis de MnO (Figura 12b) e Fe₂O₃ (Figura 9b).

O Kd do Mn apresentou comportamento que variou sazonalmente e com a profundidade dos perfis sedimentares. Os padrões do Kd apresentaram tendência de maiores valores nas amostras de verão (Figura 12c). A razão Mn/Cl (Figura 12d) mostrou um padrão semelhante ao da concentração de Mn na água (Figura 12a). Isso sugere que a variação da composição da água estuarina naturalmente não exerce influência nas variabilidades encontradas, fortemente dependentes do aporte antrópico da siderurgia (Luiz-Silva *et al.*, 2008).



Figura 12. (a) Concentrações de Mn nas águas superficial e intersticial, e no perfil sedimentar (b); (c) Kd do Mn; (d) relação Mn/Cl nas águas superficial e intersticial.

O As (Figura 13) é o elemento que mais sofreu variações sazonais tanto na água como no sedimento. Quando o As estava mais concentrado na água durante o inverno, ele estava menos concentrado no sedimento correspondente, e quando estava mais concentrado no sedimento do verão, apresentava concentração menor na água (Figuras 13a e 13b). O Kd do As (Figura 13c) demonstra claramente a variabilidade sazonal que aconteceu com este metalóide, sugerindo que o potencial de biodisponibilidade do mesmo varia fortemente com a época do ano, sendo mais significativa durante o inverno. CONAMA (2005) regularizou a concentração de As em águas salobras (classe 2) em até 10 μ g L⁻¹, sendo que o máximo encontrado no presente estudo foi 10,4 μ g L⁻¹. Já nos sedimentos, Luiz-Silva *et al.* (2008) estabeleceram o background geogênico para o As no rio Morrão em 14,6 ± 0,8 mg kg⁻¹ nos sedimentos do rio Morrão. No presente estudo foram encontrados valores acima deste patamar apenas no perfil sedimentar de verão.



Figura 13. (a) Concentrações de As nas águas superficial e intersticial, e em perfil sedimentar (b); (c) Kd do As; (d) relação As/Cl nas águas superficial e intersticial.

O Ni e Zn também sofreram variações sazonais significativas (águas e sedimentos), conforme pode ser observado nas Figuras 14 e 15. No entanto, estes elementos aumentaram a concentração no verão tanto nas águas como nos sedimentos, mantendo o Kd constante, ou seja, o Ni e Zn apresentaram risco de biodisponibilidade semelhante nas estações estudadas. CONAMA (2005) estabeleceu que as concentrações máximas de Ni e Zn em água são, respectivamente, 0,025 mg L⁻¹ e 0,09 mg L⁻¹ para as águas salobras (classe 2). Luiz-Silva *et al.* (2008) estabeleceram o background para estes elementos nos sedimentos do rio Morrão como sendo de 27,1 ± 5 mg kg⁻¹ para o Ni e 92 ± 5 mg kg⁻¹ para o Zn, portanto bem abaixo dos valores mostrados nas Figuras 14 e 15 (contaminação antrópica deve ser considerada).



Figura 14. (a) Concentrações de Ni nas águas superficial e intersticial, e (b) em perfis sedimentares; (c) Kd do Ni; (d) relação Ni/Cl⁻ nas águas superficial e intersticial.



Figura 15. (a) Concentrações de Zn nas águas superficial e intersticial, e em perfis sedimentares (b); (c) Kd do Zn; (d) relação Zn/Cl⁻ nas águas superficial e intersticial.

Nizoli (2007) estabeleceu que Ni e Zn, devido ao coeficiente de solubilidade de seus sulfetos e as grandes concentrações destes nos sedimentos do rio Morrão, são os metais mais propensos à incorporação pela biota. No presente estudo, o Ni apresentou no inverno concentrações na água entre 0,5 μ g L⁻¹ e 1,4 μ g L⁻¹, e no verão, entre 1,1 μ g L⁻¹ e 2,5 μ g L⁻¹. O Kd mostrou valores entre 20000 e 120000 L kg⁻¹. O Zn apresentou baixas concentrações na água, com o maior valor de 18,8 μ g L⁻¹, e Kd entre 22000 e 142000.

Assim como aconteceu com o Fe (Figura 9c), os perfis das relações Mn/Cl⁻ (Figura 12d), As/Cl⁻ (Figura 13d), Ni/Cl⁻ (Figura 14d) e Zn/Cl⁻ (Figura 15d) apresentaram padrões semelhantes aos respectivos perfis destes elementos. Isso mostra que estes elementos não apresentam influência direta das águas oceânicas, e a influência local (especialmente antrópica) deve ser considerada.

As características físico-químicas contrastantes entre o ambiente sedimentar do rio Morrão durante o verão e inverno devem ser um dos fatores determinantes nas variações das concentrações dos elementos-traço. Neste contexto, os óxidos de Fe (e Mn) devem exercer um importante papel nestas variações. Nota-se nas Figuras 9b e 12b que os padrões do Fe e Mn nos perfis sedimentares estudados são análogos, com coeficientes de correlação elevados (r = 0.99) no verão e inverno. Isso sugere comportamentos geoquímicos semelhantes destes elementos. Assis & Luiz-Silva (2008) mostraram que a principal forma de entrada especialmente do ferro antrópico (e possivelmente do Mn) no rio Morrão é como óxido (magnetita e hematita) e pellets siderúrgicos (composto amorfo). Em decorrência das condições físico-químicas, os óxidos de Fe reagem formando inicialmente sulfetos mais instáveis (mackinawita e greigita = monossulfetos = AVS) e posteriormente pirita (FeS₂; mais estável). Já os silicatos de Fe, que também constituem os sedimentos do rio Morrão (e.g. micas; Luiz-Silva, com. pes.), reagem mais lentamente com os sulfetos em condições redutoras (Canfield et al, 1989). A área de estudo contém grande quantidade de sulfetos especialmente na forma de monossulfetos de ferro (AVS) (Silva, 2005; Ferreira, 2006; Nizoli, 2007), que fixam os elementos-traço nos sedimentos (e.g. Ni e Zn) devido aos seus produtos de solubilidade muito baixos, relativos ao Fe. Nizoli (2007) encontrou concentrações de AVS em maior escala nos sedimentos da estação seca (inverno), relativas às do verão. Como resultado, na estação seca a maior proporção de AVS tende a fixar mais elementostraço (e.g. Ni e Zn) ao sedimento (liberando Fe para a água), diminuindo sua concentração na água (Figuras 14a e 15a).

CONCLUSÕES

Diferenças sazonais nas concentrações de metais e As são sugeridas para o estuário do rio Morrão, tanto em águas superficiais e intersticiais como em sedimentos. Estas diferenças ocorrem devido às variações nas condições físico-químicas do ambiente. Mudanças significativas nos níveis de pH (levemente ácidos no inverno e levemente alcalinos no verão) e Eh (ambiente mais redutor durante o verão) foram consideradas reguladoras das variações geoquímicas encontradas. O pH é fortemente influenciado pelo amônio, o qual está diretamente relacionado com o potencial redutor do ambiente. Este último é influenciado pelo sulfato que é formado quando o ambiente oxida os sulfetos (e.g. pirita, monossulfetos). Os sulfetos metálicos que possuem produtos de solubilidade baixos (e.g. Ni e Zn) são preferencialmente aprisionados nos sedimentos, em detrimento de sulfetos mais solúveis (e.g. sulfetos de Fe). Essa dinâmica regula a concentração de metais na água.

Elementos que apresentam potencial de toxicidade mostraram variação nas concentrações no verão e inverno. O arsênio, por exemplo, que é de origem geogênica na área de estudo, conforme trabalhos anteriores, apresentou concentrações mais baixas no sedimento de inverno, em relação ao verão. Na água, a concentração deste metalóide foi, em geral, baixa. No entanto, sua concentração no inverno foi um pouco mais elevada se comparada ao verão, sugerindo maior risco de biodisponibilidade na estação seca. Esse padrão também foi mostrado pelo Fe e Mn (particularmente na água). Ao contrário, elementos como Ni e Zn, que são de origem antrópica no rio Morrão, apresentaram tendência de maior concentração (água e sedimento) durante o verão.

Este estudo é preliminar e investigações sazonais adicionais neste ambiente são necessárias para caracterizar os processos físico-químicos apresentados como episódicos ou sistemáticos neste complexo sistema estuarino.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, V.M.C.; Braga, E.S. 2007. Seasonal and tidal variability of phosphorus along a salinity gradient in the heavily polluted estuarine system of Santos/São Vicente – São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 464–488.
- Almeida, F.F.M.; Carneiro, C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Rev. Bras. Geociências*, **28**: 135-150.
- Ambrose, P. 1999. Cetacean sanctuary in the Mediterranean Sea. *Marine Pollut. Bull.*, **38**: 748-751.
- Assis, R.R.; Luiz-Silva, W.; Trindade, R.I.F.; Angelica, R.S. 2008. Mineralogia e contaminação antrópica por suscetibilidade magnética do sistema estuarina de Santos-Cubatão (SP). In:

44º Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba. Anais, 2008. p. 342.

- ATSDR. Top 20 Hazardous substances. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html. Acesso em: 14 de abril de 2006.
- Barros, F.; Hatje, V., Figueiredo, M.B.; Magalhães, W.M.; Dórea, H.S., Emídio, E.S. 2008. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78: 753–762.
- Baumgarten, M.G.Z.; Niencheski, F.L.H.; Veeck, L. 2001. Nutrientes na coluna d'água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS-Brasil). *Atlântica, Rio Grande*, 23: 101–116.
- Baumgarten, M.G.Z.; Niencheski, F.L.H.; Martins, B.A.D. 2005. Saco do Justino (RS-Brasil): amônio e fosfato na coluna d'água e na água intersticial de uma enseada não contaminada. *Atlântica, Rio Grande*, **27**: 113–129.
- Bava, K.A.; Seralathan, P. 1999. Interstitial water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. *Environmental Geology*, **38**: 47–52.
- Boldrini C.V.; Navas-Pereira, D. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Ambiente*, **1**: 118–127.
- Braga, E.S.; Bonetti, C.V.D.H.; Burone, L.; Bonetti-Filho, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 165–173.
- Burton, E.D.; Phillips, I.R.; Hawker, D.W. 2005. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, 50: 589–595.
- Cancino, L.; Neves, R. 1999. Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems: Part II: Application to the Western Scheldt and Gironde estuaries. J. Marine Systems, 22: 117–131.
- Canfield, D.E.; Raiswell, R.; Bottrell, S. 1989. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am. J. Sci.*, **292**: 659–683.
- Carignan, R. 1984. Interstital water sampling by dialysis: methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* **29**: 667–670.
- Carignan, R.; Rapin, F.; Tessier, A. 1985. Sediments porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 2493–2497.
- Carvalho, M.F.B. 2001. O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 221p.
- CEPAGRI-UNICAMP. 2008. Climas dos Municípios Paulistas. Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura – CEPAGRI. Disponível em: http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_151.html. Acesso em 06 de

agosto de 2008.

- CETESB. 1981. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 82 p.
- CETESB. 1989. Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do rio Cubatão (SP). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 28 p.
- CETESB. 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 141p.
- CONAMA. 2005. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA nº 357/2005). Disponível em http://www.mma.gov.br. Acesso em 12/08/2008.
- Couto, J.M. 2003. *Entre estatais e transnacionais: O pólo industrial de Cubatão*. Tese de Doutorado, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, 232p.
- Cuzzuol, G.R.F.; Campos, A. 2001. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, Brasil. *Ver. bras. bot.*, **24**: 227 –234.
- Din, Z.B. 1992. Use of aluminium to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaska. *Marine Poll. Bull.*, **24**: 484–491.
- Di Toro, D.M.; Mahoney, J.D.; Hansen, D.J.; Scott, K.J.; Hicks, M.B.; Mayr, S.; Redmond, M.S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Envir. Toxicol. Chem.*, **9**: 1487–1502.
- Faure, G. 1998. *Principles and applications of Geochemistry*. 2nd ed. Prentice Hall: New Jersey, 512p.
- Ferreira, T.O. 2006. Processos pedogenéticos e biogeoquímica do Fe e S em solos de manguezais. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo. Brasil, 142p.
- Ferreira, T.O.; Otero, X.L.; Vidal-Torrado, P.; Macías, F. 2007. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **71**: 484–491.
- Furtado, A.L.S.; Casper, P.; Esteves, F.A. 2002. Methanogenesis in na impacted and two dystrophic coastal lagoons (Macaé, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 45: 195–202.
- Fonseca, A.L.S; Minello, M.; Marinho, C.C.; Esteves, F.A. 2004. Methane concentration in water column and in pore water of a Coastal Lagoon (Cabiúnas Lagoon, Macaé, RJ, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **47**: 301–308.
- Gargioni, V. 1991. Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 97p.
- Grace, V.B.; Mas-Pla, J.; Novais, T. O.; Sacchi, E.; Zuppi, G. M. 2008. Hydrological mixing and

geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Continental Shelf Research*, **28**: 682–695.

- Gueiros B.B.; Machado, W.; Lisboa Filho, S.D.; Lacerda, L.D. 2003. Manganese behavior at the sediment-water interface in a mangrove dominated area in Sepetiba Bay, SE Brazil. J. *Coastal Res.*, 19: 550–559.
- Gutberlet, J. 1996. *Cubatão: desenvolvimento, exclusão social, degradação ambiental.* Edusp, São Paulo, 244p.
- Haye, S; Slaveykova, V. I.; Payet, J. 2007. Terrestrial ecotoxicity and effect factors of metals in life cycle assessment (LCA). *Chemosphere*, **68**: 1489–1496.
- Heiri, O.; Lotter, A.F.; Lemcke, G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimn.*, **25**: 101–110.
- Hesslein, R.H. 1976. An *in situ* sampler of close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* **21**: 912–914.
- ISO GUIDE 35. 2006. *References of Materials General and statistical principles for certification*. International Organization for Standardization (ISO), Geneva.
- Lacerda, S.R.; Koening, M.L.; Neumann-Leitão, S.; Flores-Montes, M.J. 2004. Phytoplankton Nyctemeral Variation At A Tropical River Estuary (Itamaracá – Pernambuco – Brazil). *Braz. J. Biol.*, 64: 81–94.
- Leonir A.C.; Carlos, E.B.; Michel S.G. 2007. Seasonal variability on the structure of sublittoral macrozoobenthic association in the Patos Lagoon estuary, southern Brazil *Iheringia, Sér. Zool., Porto Alegre,* **97**: 257–262.
- Litch, O.A.B. 1998. Prospecção geoquimica Principios, técnicas e métodos. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM, 216p.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R.; Kristosch, G.C.; Machado, W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos traços em sedimentos do sistema estuário de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, 29: 256–263.
- Luiz-Silva, W. Machado, W. Matos, R.H.R. 2008. Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. J. Braz. Chem. Soc., 19: 1490–1500.
- Machado, W.; Luiz-Silva, W.; Sanders, C. J.; Patchineelam, S. R. 2008. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99: 1329–1334.
- Madureira, M.J.; Vale, C.; Simões-Gonçalves, M.L. 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Marine Chemistry*, **58**: 27–37.

Mahony, J.D.; Di Toro, D.; Gonzales, A.M.; Curto, M.; Dilg, M.; De Ross L.D., Sparrow, L.A.

1996. Partitioning of metals to sediment organic carbon. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**: 2187–2197.

- Mason, J.A.; Temperley, S.; Parrish, R.R. 2004 New light on the construction, evolution and correlation of the Langavat Belt (Lewisian Complex), Outer Hebrides, Scotland: field, petrographic and geochronological evidence for an early Proterozoic imbricate zone. *Journal of the Geological Society*, **161**: 837–848.
- Matamet, F.R.M. 2007. Biodisponibilidade de mercurio e outros metais-traço em sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP). Campinas, 2007. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 57p
- Matos, R.H.R. 2002. Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento. Rio Claro, 2002. *Tese* (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista.
- McGowana, K.T.; Martins, J.B. 2007. Chemical composition of mangrove-generated brines in Bishop Harbor, Florida: Interactions with submarine groundwater discharge. *Marine Chemistry*, **104**: 58–68.
- Moller Jr., O.O.; Paim, P.S.G.; Soares, I.D. 1991. Facteurs et mecanismes de la circulation des eaux dans le estuaire de la Lagune dos Patos (RS Bresil). *Bull. Inst. Géol.* Bassin d'Aquitaine. Bordeaux, **49**:15-21.
- Moore, D.; McCabe, G. 2002. Introduction to the Practice of Statistics, 4th Edition. New York: Freeman & Co.
- Moreira, S.M.; Lima, I.; Ribeiro, R.; Guilhermino, L. 2006. Effects of estuarine sediment contamination on feeding and on key physiological functions of the polychaete Hediste diversicolor: Laboratory and in situ assays. *Aquat. Toxicol.*, **78**: 186–201.
- Moser, G.A.O.; Gianesella, S.M.F.; Barrera-Alba, J..J.; Bérgamo, A.L.; Saldanha-Corrêa, F.M.P.; Miranda, L.B.; Harari, J. 2005. Instantaneous transport of salt, nutrients, suspended matter and chlorophyll-a in the tropical estuarine system of Santos. *Braz. J. Oceanogr.*, 53: 3-4.
- Nordstrom, D.K.; Wilde, F.D. 1998. *Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method)*. U.S.Geological Survey, TWRI, book 9, 20 pp.
- Nizoli, E. 2007. Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Campinas, 2007. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 47p.
- Nizoli, E.; Luiz-Silva, W. 2009. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. *Química Nova*, **32**: 365–372.
- Nordberg, M.; Duffus, J.H.; Templeton, D.M. 2004. Glossary of terms used in toxicokinetics (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.*, **76**: 1033–1082.

- Oberdorfer, J.A.; Charette, M.; Allen, M.; Martin, J. B.; Cable, J. E. 2008. Hydrogeology and geochemistry of near-shore submarine groundwater discharge at Flamengo Bay, Ubatuba, Brazil *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **76**: 457–465.
- Odum, E. P. 1977. Ecologia. Pioneira, São Paulo, 434 p.
- Otero, X.L.; Ferreira, T.O.; Vidal-Torrado, P.; Macías, F. 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *Applied Geochemistry*, **21**: 2171–2186.
- Potts, P. J. 1992. A Handbook of SilicaU Rock Analysis. Glasgow: Blackie, 154p.
- Ram, A.; Zingde, M.D. 2000. Interstitial water chemistry and nutrients fluxes from tropical intertidal sediment. *Indian Journal of Marine Sciences*, **29**: 310–318.
- Ramanathan, A. L. 2007. Seasonal variation in the major ion chemistry of Pandoh Lake, Mandi District, Himachal Pradesh, India. *Applied Geochemistry*, **22**: 1736–1747.
- Rajkumar, A.N.; Barnes, J.; Ramesh, R.; Purvaja, R.; Upstill-Goddard, R.C. 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE Índia. *Marine Pollution Bulletin.*, 56: 2043–2051.
- Salomons, W.; Föstner, U. 1984. Metals in the hidrocycle. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Silva, T.A.; Neumann-Leitão, S.; Schwamborn, R.; Gusmão, L.M.O.; Nascimento-Vieira, D.A. 2003. Diel and seasonal changes in the macrozooplankton community of a tropical estuary in Northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Zoologia*, 20: 439–446.
- Silva, P.S.C.; Mazzilli, B.P.; Favaro, D.I.T. 2006. Distribution of radionuclides and elements in Cubatão River sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 269: 767– 771.
- Spencer, K.L.; Macleod, C.L.; Tuckett, A.E.; Johnson, S.M., 2006. Source and distribution of trace metals in the Medway and Swale Estuaries, Kent, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 226–231.
- Smith,K.S.; Huyck, H.L. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds), The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Reviews in Economic Geology, 6A: 29-70.
- Sutherland, R. 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia*, **389**: 153-167.
- Taylor, S.R.; McLennan, S.M.; 1985. The continental crust: its composition and evolution, Oxford: England.
- Tessier, A.; Fortin, D.; Belzile, N.; De Vitre, R.R.; Leppard, G.G. 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 387–404.

- Teixeira, W.; Toledo, M.C M.; Fairchild, T. R.; Taioli, F. 2000. Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Texto.
- Van Griethuysen, C.; Lange, H.J.; Van Den Heuij, M.; Bies, S.C.; Gillissen, F.; Koelmans, A.A. 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. *Appl. Geochem.*, 21: 632–642.
- Wang, F.; Chen, J.; Forsling, W. 1997. Modelling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 448-453.
- WEBMINERAL. 2009. *Mineralogy Database*. Disponível em: http://www.webmineral.com. Acesso em 17/2/2009.
- WQM. 2009. *Conductivity to Salinity Conversion*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Disponível em: http://keithwalcock.com/creeks/sal.shtml. Acesso em 6/2/2009.

ANEXO I

Parâmetros físico-químicos e composição química de águas superficial e intersticial (perfis) do rio Morrão em amostras coletadas no inverno e verão de 2007. Os valores abaixo do limite de detecção (<) do ICP-MS referem-se à amostra diluída 50 vezes devido à salinidade elevada.

			,	Profundidade em cm (água intersticial)						_
			Agua superficial	(00-05)	(05-10)	(10-15)	(15-20)	(20-25)	(25-30)	OBS
		Verão	7,72	7,88	7,8	8,03	7,94	-	-	
рН		Inverno	6,44	6,67	6,52	7,01	6,71	6,66	6,62	
Eh		Verão	-43	-52	-48	-60	-54	-	-	
(medido)	mv	Inverno	-41	-29	-14	-15	-11	-20	-26	
Eh		Verão	166	157	161	149	155	-	-	$Eh_{SHE} = Eh_{med} + 209$
(SHE)	mv	Inverno	168	180	195	194	198	189	183	$Eh_{SHE}=Eh_{med}+209$
Cond	mS/am	Verão	39,4	40,9	37,51	37,8	37,9	-	-	
Colla.	m5/cm	Inverno	22,8	23,9	26,1	25,8	25,4	25,54	25,0	
Б_	mg/I	Verão	5,4	3,5	5,4	5,6	7,2	-	-	CI
F	ing/L	Inverno	<0,01	0,88	1,9	3,3	3,9	3,5	3,8	CI
$C1^{-}$	mg/I	Verão	10250	9911	8980	9758	9624	-	-	CI
	ing/L	Inverno	10420	10758	11947	12053	11721	11951	10185	CI
so ²⁻	ma/I	Verão	1234	1135	887	805	676	-	-	CI
50_4	mg/L	Inverno	1514	1538	1609	1420	1309	1186	937	CI
Na	ma/I	Verão	5813,26	6257,8	6647,33	5431,63	5446,67	-	-	ICP-MS
INA	mg/L	Inverno	5022	5456	5853	5826	5656	5622	5530	ICP-MS
Μα	ma/I	Verão	658,018	708,805	736,911	594,692	580,016	-	-	ICP-MS
Mg	mg/L	Inverno	594	643	684	671	650	643	632	ICP-MS
A 1	μg/L	Verão	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	ICP-MS
AI		Inverno	<26	<26	<26	<26	<26	<26	<26	ICP-MS
Si	ug/I	Verão	<2	<2	<2	<2	<2	-	-	ICP-MS
	μg/L	Inverno	-	-	-	-	-	-	-	
к	mø/L	Verão	213,069	241,137	259,361	228,147	213,641	-	-	ICP-MS
	mg/L	Inverno	173	189	206	207	203	200	199	ICP-MS
Ca	mø/L	Verão	213,018	224,195	225,832	171,902	162,206	-	-	ICP-MS
	IIIg/L	Inverno	205	220	232	213	208	193	187	ICP-MS
Mn	μg/L	Verão	670,79	870,84	1029,82	819,59	812,86	-	-	ICP-MS
		Inverno	125	607	1217	1832	1485	1307	1307	ICP-MS
Fe	ug/L	Verão	11,7	19	59,6	29,6	43,6	-	-	ICP-OES
	r:8 -	Inverno	44	307	4169	5484	3186	819	1753	ICP-OES
Ni	ug/L	Verão	2,3	2,4	2,5	1,1	1,4	-	-	ICP-MS
	1.9	Inverno	1,2	1,4	1	0,7	0,8	0,8	0,5	ICP-MS
Zn	µg/L	Verão	<0,02	7,95	18,83	3,33	<0,02	-	-	ICP-MS
	10	Inverno	5	10	3	<3	2	<3	<3	ICP-MS
As	μg/L	Verão	<0,06	3,85	5,53	4,21	3,99	-	-	ICP-MS
~	10	Inverno	3	4	8,1	9,9	10,4	7,4	7,7	ICP-MS
Р	mg/L	Verão	1,7	1,7	2	2,5	2,5	-	-	ICP-OES
	8-	Inverno	-	-	-	-	-	-	-	
NH4 ⁺	mø/L	Verão	76	78	82	86	84	-	-	CI
1114 1	111 <i>6</i> /12	Inverno	65,3	69	72,6	76,9	78,8	43,1	57,9	CI

- Não analisada; CI - Cromatografia de Íons

ICP-MS - Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES - Espectrômetro de Emissão óptica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente

ANEXO II

Composição química de amostras de perfis sazonais de sedimento do rio Morrão coletadas no verão e inverno de
2007 (análise por fluorescência de raios X em vidro/óxidos e pastilhas prensadas/demais elementos).

			Profundidade (cm)					
			(00-05)	(05-10)	(10-15)	(15-20)	(20-25)	(25-30)
SiO ₂	0%	Verão	40,2	23,6	20,0	21,5	19,2	20,4
	70	Inverno	37,8	31,8	22,5	20,4	18,2	22
ALO.	0%	Verão	6,9	6,2	5,3	6,6	6,5	6,2
A12O3	70	Inverno	6,5	6,2	6,1	5,6	5,6	8,1
Fe-O-	0%	Verão	32,5	47,4	52,3	49,0	49,6	48,8
10203	70	Inverno	30,2	39,8	49,1	50,6	50,5	40,3
MnO	0/0	Verão	0,47	0,79	0,85	0,78	0,83	0,82
MIIO	70	Inverno	0,45	0,62	0,8	0,86	0,87	0,67
ΜσΟ	0%	Verão	1,4	1,9	2,2	2,2	2,7	2,5
mgo	70	Inverno	1,3	1,5	1,9	2,2	2,2	1,9
CaO	0%	Verão	3,7	4,4	4,4	4,1	4,4	4,6
CaO	70	Inverno	5,6	4,6	4,8	5,2	5,5	5,1
No O	0%	Verão	1,3	1,5	1,4	1,5	1,6	1,7
11420	70	Inverno	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,7
K-0	0%	Verão	1,4	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9
K ₂ O	70	Inverno	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7	1
P.O.	0/0	Verão	1,58	1,86	2,04	1,69	1,94	1,69
1205	70	Inverno	1,6	1,72	1,5	1,75	1,85	3,62
Δs	σ/σ	Verão	21	34	37	31	35	33
	<i>μθ</i> /6	Inverno	3,3	2,7	2,8	2,1	<2	<2
Ni	σ/σ	Verão	90	126	131	128	127	123
111	<i>т6</i> б	Inverno	59	72	71	75	79	101
Zn	110/0	Verão	298	427	464	425	436	425
Lil	µg/g	Inverno	252	316	330	373	387	421