



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Geoquímica de elementos-traço na interface água-sedimento no Sistema Estuarino Santos- Cubatão. Estudo de caso: Rio Cubatão, Estado de São Paulo.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Instituto de Geociências - Unicamp como requisito
à obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Discente: Paola Faccini

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva

Co-orientador: Ms. Érico Casare Nizoli

CAMPINAS
2011

Autora: Paola Faccini

Geoquímica de elementos-traço na interface água-sedimento no Sistema Estuarino Santos-Cubatão. Estudo de caso: Rio Cubatão, Estado de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva
Co-orientador: Ms. Érico Casare Nizoli

Examinadores:

Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva

Prof. Dr. Alessandro Batezelli

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Campinas, 21 de janeiro de 2011

Aos meus pais Giancarla e Jonas
E ao meu irmão Ciro,
alicerces da minha vida.

“Um sonho que se sonha só é só um sonho que se sonha só. Mas um sonho que se sonha junto é realidade.” (Raul Seixas)

AGRADECIMENTOS

A autora deseja expressar aqui sinceros agradecimentos a diversas pessoas e instituições pelo apoio recebido, tornando possível a realização deste trabalho de conclusão de curso:

Ao orientador Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva, pela dedicação, competência, entusiasmo pela pesquisa e auxílio durante todas as fases de execução deste trabalho.

Ao doutorando Érico Casare Nizoli, por compartilhar comigo sua experiência em geoquímica ambiental.

À Veridiana Polvani Campaner por me acompanhar na atividade de campo.

Aos estudantes de graduação em Geologia Saulo, Fernanda e Taís pela constante dedicação e auxílio nas atividades de campo.

Aos barqueiros e funcionários da Náutica da Ilha por nos conduzirem pela Bacia do Rio Cubatão.

À equipe do Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Unicamp, em especial à Lúcia, Aparecida e Margareth, pela ajuda nos procedimentos experimentais deste trabalho.

Aos amigos de turma Pamela Cardoso Vilela e Rafael Amaral Cataldo, pela amizade e, principalmente, pelos valiosos momentos de descontração.

Aos colegas de turma da Geologia 2006 da Unicamp, pela convivência durante os cinco anos de graduação.

Ao amigo André Pestilho, pela preciosa ajuda com o programa ArcGis.

Aos meus mestres, que em todas as etapas da minha vida me instigaram a busca pelo conhecimento.

Aos funcionários do Instituto de Geociências da Unicamp, pela disposição e colaboração no atendimento às solicitações.

Aos meus pais Jonas e Giancarla, em especial, por não medirem esforços para minha felicidade e para minha educação.

Ao meu irmão Ciro, meu melhor amigo, sempre minha mais profunda admiração. Obrigada por aquele banho de lama que você me deu quando éramos crianças! Foi você quem descobriu minha vocação para a Geologia!

Ao meu namorado Aravind, pelo carinho, atenção e paciência.

À FAPESP pelo apoio financeiro via Projeto de Auxílio à Pesquisa ao Processo nº 2008/11511-8.

À todos aqueles que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho, meu agradecimento.

SUMÁRIO

RESUMO.....	pág. 01
1. INTRODUÇÃO.....	pág. 02
2. OBJETIVOS.....	pág. 03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	pág. 03
3.1. ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DE CUBATÃO - SP.....	pág. 03
3.2. SEDIMENTOS E SUA IMPORTÂNCIA GEOQUÍMICA.....	pág. 05
3.3. ÁGUAS ESTUARINAS E SUA IMPORTÂNCIA GEOQUÍMICA.....	pág.06
3.4. MÁXIMO NÍVEL DE CONTAMINANTES (MNCs) PARA METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	pág.07
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	pág. 09
4.1. ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM.....	pág.09
4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	pág. 12
4.3. MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL E CARBONATO TOTAL.....	pág. 12
4.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS NOS SEDIMENTOS.....	pág. 15
4.5.OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUA.....	pág. 17
4.6. CROMATOGRAFIA DE ÍONS.....	pág. 18
4.7. ANÁLISE DE ÁGUA VIA ICP – MS.....	pág. 19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	pág. 22
5.1. GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS.....	pág. 22
5.2. MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO NOS SEDIMENTOS.....	pág. 27
5.3. METAIS NOS SEDIMENTOS.....	pág. 29
5.4.PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	pág. 32

5.5. CÁTIOS E ÂNIOS EM ÁGUA (CROMATOGRAFIA DE ÍONS).....	pág. 37
5.6. METAIS EM ÁGUA (ICP – MS).....	pág. 39
6. CONCLUSÃO.....	pág. 44
7. REFERÊNCIAS.....	pág. 46
9. ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	pág.09
Composição em RGB de imagem do satélite Landsat destacando a área de amostragem deste trabalho.	
Figura 2	pág.10
Modelo esquemático mostrando a disposição dos amostradores fixados às margens do Rio Cubatão. Distribuídos em linha, estão distantes aproximadamente 2,5 m entre si.	
Figura 3	pág.13
Esquema do quarteamento de amostras.	
Figura 4	pág.14
Esquema da vista superior de um moinho de bolas em funcionamento. O atrito diminui o tamanho das partículas do sedimento.	
Figura 5	pág.26
Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 1.	
Figura 6	pág.26
Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 2.	
Figura 7	pág.26
Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 3.	
Figura 8	pág.26
Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 4.	
Figura 9	pág.28
Teor de matéria orgânica (%) das amostras de sedimentos moídos após aquecimento na mufla a 530° C.	
Figura 10	pág.28
Teor de carbonato (%) das amostras de sedimentos moídos após aquecimento na mufla a 950° C.	
Figura 11	pág.30
Fatores de enriquecimento em sedimentos de superfície do Rio Cubatão.	
Figura 12	pág.34
Variação do pH nas amostras coletadas em 25/10/2010.	

Figura 13	pág.34
Variação do pH nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 14	pág.34
Variação do Eh nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 15	pág.34
Variação do Eh nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 16	pág.35
Variação do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 17	pág.35
Variação do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 18	pág.35
Variação da salinidade nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 19	pág.35
Variação da salinidade nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 20	pág.36
Variação da condutividade elétrica nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 21	pág.36
Variação da condutividade elétrica nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 22	pág.36
Variação do NaCl nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 23	pág.36
Variação do NaCl nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 24	pág.37
Variação do TDS nas amostras coletadas em 25/10/2010.	
Figura 25	pág.37
Variação do TDS nas amostras coletadas em 10/11/2010.	
Figura 26	pág.40
Concentração de Fe [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	

Figura 27	pág.41
Concentração de Co [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	
Figura 28	pág.41
Concentração de Zr [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	
Figura 29	pág.42
Concentração de Mo [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	
Figura 30	pág.42
Concentração de W [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	
Figura 31	pág.43
Concentração de U [$\mu\text{g L}^{-1}$] <i>versus</i> Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	pág.07
Nível máximo de contaminantes para metais potencialmente tóxicos (Siegel, 2002).	
Tabela 2	pág.08
Parâmetros inorgânicos estabelecidos pelo CONAMA para águas salinas de classe 1.	
Tabela 3	pág.16
Resultados obtidos para os materiais de referência STD OREAS24P, STD OREAS24P, STD ORES45PA e STD DS7.	
Tabela 4	pág.19
Intervalos estabelecidos para as diluições em função da condutividade elétrica.	
Tabela 5	pág.22
Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 1.	
Tabela 6	pág.23
Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 2.	
Tabela 7	pág.24
Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 3.	
Tabela 8	pág.25
Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 4.	
Tabela 9	pág.27
Porcentagens de matéria orgânica e carbonato contidas nas amostras de sedimentos superficiais coletados no Rio Cubatão-SP.	
Tabela 10	pág.31
Concentração de metais em amostras de sedimentos superficiais coletados no Rio Cubatão-SP. Os valores de background foram obtidos em sedimentos de 220-260 cm de profundidade no Rio Morrão, de acordo com Luiz-Silva (inédito).	
Tabela 11	pág.32
Valores de pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido obtidos em todas as amostras coletadas durante este trabalho.	

Tabela 12	pág.33
Concentrações de NaCl, salinidade e total de sólidos dissolvidos (TDS) obtidos em todas as amostras coletadas durante este trabalho.	
Tabela 13	pág.38
Concentrações (mg L^{-1}) de cátions em amostras de água do Rio Cubatão.	
Tabela 14	pág.39
Concentrações de ânions (mg L^{-1}) em amostras de água do Rio Cubatão.	

RESUMO

Este trabalho consistiu na avaliação da concentração de alguns elementos químicos em sedimentos e águas superficiais (Sc, V, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th e U) no Rio Cubatão, Estado de São Paulo. A área que abrange o sistema estuarino Santos-Cubatão apresenta histórico de contaminação em decorrência de atividades industriais mais intensas a partir dos anos de 1950. A amostragem de águas intersticiais foi realizada por meio de quatro amostradores tipo “peeper” e, no mesmo momento, águas superficiais também foram coletadas. Os amostradores foram enterrados 10 centímetros abaixo da superfície sedimentar e posicionados segundo uma transversal, na qual os amostradores estiveram equidistantes 2,5 m um do outro. Dois amostradores foram posicionados na região de intermarés sem contato com a vegetação, enquanto dois amostradores foram posicionados no interior da vegetação de mangue. A amostragem ocorreu a cada 20 dias, aproximadamente, durante marés vazantes de sizígia. Sedimentos ao redor dos “peepers” foram coletados uma única vez no início do trabalho para fins de análise de elementos maiores, traços, teor de carbono orgânico e granulometria. Os resultados mostraram que se realizando comparações entre as concentrações dos elementos nos sedimentos espacialmente, os ambientes localizados no interior de mangues tendem a reter os contaminantes, devido à sorção em locais onde a granulometria dos sedimentos é fina e altos teores de matéria orgânica. Os elementos que apresentaram fatores de enriquecimento mais elevados foram Ni, U, Th, Sn, Zn, Cd, Hg, Cu (FE médio entre 1,6 e 2,5) e alguns elementos terras raras leves (Sm, La, Ce, Nd, Pr; FE médio entre 1,8 e 2,2) e pesados (Tb, Dy, Gd; FE médio entre 1,7 e 2,0). Em relação à análise de águas Fe, Co, Zr, Mo, W e U apresentaram correlações com os valores de pH, Eh e oxigênio dissolvido dos subambientes estudados. A cromatografia de íons revelou que as maiores concentrações de íons foram $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Li}^+$. As concentrações de NH_4^+ (26 a 65 mg L^{-1}) e F^- (0,39 a 1,68 mg L^{-1}) deste estudo podem ser consideradas levemente altas. Possivelmente esse resultado deve-se à atividades relacionadas à indústria de fertilizantes posicionadas à montante da área de estudo.

1. INTRODUÇÃO

O pólo industrial do município de Cubatão, Estado de São Paulo, implantado no século XX, desenvolveu-se, especialmente, devido sua localização privilegiada nas proximidades do porto de Santos (Alfonso, 2006). Entre as principais atividades industriais, destacam-se as áreas de metalurgia, petroquímica e fertilizantes (Virga *et al.*, 2007) .

Esta região apresenta um conspícuo manguezal (Gutberlet, 1996), em meio a um sistema estuarino caracterizado pela transição entre águas continentais e marinhas (Pritchard, 1967). Com atividades industriais desde 1950, a área estuarina no entorno de Cubatão tem sido afetada por lançamento de efluentes nos rios da região, promovendo um aumento na concentração de diversos elementos químicos no ambiente sedimentar, especialmente rio Cubatão (Siqueira *et al.*, 2004; Hypolito *et al.*, 2005; Matamet, 2007; Luiz-Silva *et al.*, 2006).

Nos anos de 1980, a região foi considerada pela Organização Mundial da Saúde como uma das mais poluídas do mundo devido à grande descarga de efluentes geradas pela indústria. A partir de 1984, programas de governo, com leis mais rigorosas, impuseram limites para a emissão de efluentes potencialmente poluentes na região (Luiz-Silva *et al.*, 2006).

Vários estudos já foram desenvolvidos para avaliar o cenário geoquímico dos sedimentos (Luiz-Silva *et al.*, 2008; Hortellani & Jorge, 2008), mas poucas investigações trataram da transferência de componentes químicos dos sedimentos para a coluna d'água (Nascimento, 2007; Gonçalves, 2009).

Em áreas impactadas por contaminação antropogênica, como no sistema estuarino Santos-Cubatão, os sedimentos atuam intensamente na compartimentação dos elementos químicos (Padial, 2008). Nessas áreas, os elementos-traço podem estar presentes na coluna d'água, na água intersticial, em suspensão, no sedimento ou nos organismos aquáticos (Ribeiro, 2002).

O presente trabalho avaliou a concentração de multi-elementos (Sc, V, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th e U) nos sedimentos e águas em diferentes subambientes localizados às margens do Rio Cubatão. Os elementos retidos nos sedimentos podem ser transferidos para as águas a depender de condições locais de pH, Eh, granulometria dos sedimentos e teor de matéria orgânica. Esses fatores foram avaliados por meio de quatro amostragens disponibilizados em quatro pontos de coleta às margens do Rio Cubatão.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos determinar a concentração de multi-elementos, caracterizar a granulometria e teores de matéria orgânica nos sedimentos coletados em quatro pontos de amostragem dispostos transversalmente na região de intermarés do Rio Cubatão. Outro objetivo particularmente importante neste trabalho trata-se da quantificação de elementos-traço em águas superficiais e intersticiais (ou seja, águas que estão nos interstícios e diretamente em contato com o material sedimentar), determinação dos íons presentes e a variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos amostrados. Com os resultados obtidos visou-se evidenciar a existência de diferentes subambientes na área próxima ao manguezal, cujas características estudadas podem atuar na compartimentação dos elementos químicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos Fisiográficos de Cubatão-SP

A rede hidrográfica da região de Cubatão é formada por vários rios de pequena extensão que se originam no alto da Serra do Mar. Em virtude das acentuadas declividades nos cursos superior e médio, os rios apresentam características torrenciais. Ao atingirem a região da planície costeira, ocorre uma drástica perda de energia, permitindo a deposição de sedimentos, formando meandros e manguezais no curso inferior (Alfonso, 2006).

A área de estudo está inserida em um sistema estuarino, definido por Pritchard (1967) como um corpo semifechado de águas costeiras que tem conexão livre com o mar aberto e a água do mar é mensuravelmente diluída com água doce derivada da drenagem terrestre. Os estuários são ambientes de baixo gradiente topográfico e sedimentação ativa, sendo os materiais de fundo compostos por lamas inconsolidadas com areias misturadas em proporções variáveis (Suguió, 2003).

O ambiente estuarino e as redes de drenagem possuem um forte vínculo: os rios transportam os sedimentos provenientes da Serra do Mar que serão depositados na área de estuário e as redes de drenagem, por sua vez, recebem a água salina proveniente do estuário (Alfonso, 2006). A Serra do Mar é um conjunto de escarpas com cerca de 1.000 km de extensão cuja direção geral acompanha a orientação ENE das estruturas do Escudo Atlântico. A falha

transcorrente pré-cambriana do Cubatão, com direção NE, permite o contato de rochas de diferentes resistências à erosão: metassedimentos que incluem filitos, metacalcários, xistos e quartzitos no bloco norte, e um complexo gnáissico-migmatítico a sul (Almeida & Carneiro, 1998).

Localizada entre a Grande São Paulo e a Baixada Santista, nas proximidades da Serra do Mar, a Bacia do Rio Cubatão abrange uma área de 177 km². O Rio Cubatão, o mais importante da região, circunda o estuário de Santos e lança suas águas no mesmo município (Prefeitura Municipal de Cubatão, 2010).

Segundo o sistema Köppen, a Baixada Santista apresenta duas classificações climáticas: AF (tropical úmido, sem estação seca e temperatura média do mês mais quente superior a 18 °C) e CFA (clima mesodérmico úmido sem estiagem, sendo a temperatura média do mês mais quente superior a 22 °C e o no mês mais seco, a precipitação é maior do que 30 mm) (Oliveira & Vidal-Torrado, 2007). Na região de Cubatão, os menores índices pluviométricos encontram-se entre os meses de março e setembro. Já o período de chuvas inicia-se em outubro e se prolonga até o mês de fevereiro. Porém, Gutberlet (1996) afirma que o índice pluviométrico varia localmente de acordo com a orografia. A precipitação média anual no alto da serra é da ordem de 4000 mm, enquanto no sopé da serra situa-se por volta de 2500 mm anuais.

O Sistema Estuarino Santos-Cubatão é caracterizado por uma extensa área de manguezal, na qual os sedimentos são salinos e pobres em oxigênio. As espécies vegetais que vivem em mangues possuem mecanismos de retirada de oxigênio diretamente da atmosfera, e em algumas espécies as raízes se desenvolvem diretamente do tronco (Magnoli & Araujo, 2001) (Anexo A – Foto 1).

Os mangues são de extrema importância tanto para a manutenção dos seres aquáticos quanto para os estoques de pesca (Magnoli & Araujo, 2001). Na fauna presente nesse tipo de ambiente destacam-se peixes, siris, caranguejos e camarões que são muitas vezes coletados pelos pescadores locais, tornando-se uma fonte de renda para os moradores de Cubatão. Diversas espécies de aves, tais como o guará, garças e socós encontram um ambiente farto em alimento e propício para sua sobrevivência (Anexo A – Foto 2).

3.2. SEDIMENTOS E SUA IMPORTÂNCIA GEOQUÍMICA

Rochas de qualquer natureza podem passar por intemperismo físico ou químico. Porém, esses processos não estão relacionados ao transporte de materiais. Quando os detritos originados são transportados mecanicamente (seja por ação de vento, água ou gelo), são classificados como materiais sedimentares. Os sedimentos correspondem ao resultado da alteração de rochas pré-existentes que foram transportadas e posteriormente depositadas (Teixeira *et al.*, 2000).

Sedimentos detríticos têm sua origem relacionada à erosão da rocha-matriz. Processos mecânicos ou químicos promovem a fragmentação da rocha em diferentes dimensões granulométricas: argilas, silte, areia e cascalho, a depender do material de origem e dos processos sedimentares envolvidos. Os sedimentos de origem química são resultantes da precipitação dos materiais que se encontram saturados em um determinado meio (Ribeiro, 2002). Toda a dinâmica do processo de formação dos sedimentos é amplamente influenciada pelos fatores físico-químicos, tais como Eh, pH e salinidade (Suguio, 2003).

Sedimentos imersos em meio aquático desempenham um papel importante na compartimentação dos elementos químicos, em especial, em áreas de contaminação antropogênica (Padial, 2008). Nesses locais, os elementos-traço podem estar presentes na coluna d'água, na água intersticial, em suspensão, no sedimento ou nos organismos aquáticos (Ribeiro, 2002).

Diversas reações biogeoquímicas permitem a fixação dos elementos-traço no sedimento ou mobiliza-os para o meio, a depender de condições locais de pH, Eh e salinidade. Alguns fatores relacionados à sazonalidade também podem exercer grande influência na partição de elementos entre água e sedimento, como por exemplo, regime de marés, pluviosidade e temperatura. Em muitas situações, a fonte antrópica de poluentes foi eliminada, porém, os sedimentos ainda retêm os elementos-traço, que em determinadas condições, podem se tornar biodisponíveis, causando riscos ambientais (Nizoli & Luiz-Silva, 2009).

3.3. ÁGUAS ESTUARINAS E SUA IMPORTÂNCIA GEOQUÍMICA

O sistema estuarino Santos-Cubatão é um ambiente altamente impactado por atividades industriais e urbanas (Nizoli & Luiz-Silva, 2009). O Rio Cubatão possui altas concentrações de mercúrio pois recebe grande parte dos efluentes provenientes do pólo industrial instalado na região, indo em direção ao Largo do Caneu. Os sistemas fluviais tendem a transportar os efluentes químicos em direção aos oceanos, promovendo sua dispersão. Nesse ambiente, a química da água também é fortemente influenciada pelas marés diárias e por grandes tempestades (Siegel, 2002).

De acordo com Siqueria *et al.* (2005), os processos eletrolíticos das indústrias fabricantes de cloro-soda têm como base o mercúrio. Somente a partir do ano de 1977, as indústrias instaladas nas margens do Rio Cubatão começaram a tratar seus efluentes ricos em mercúrio.

Uma ação efetiva tem sido conduzida pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) para o controle da emissão de poluentes industriais na região de Cubatão (Nizoli & Luiz-Silva, 2009). Apesar da drástica diminuição do lançamento de contaminantes em relação aos anos de 1980, atualmente, as águas intersticiais ainda podem apresentar concentrações de elementos-traços decorrentes da interação com sedimentos que adsorveram a carga poluente há vários anos (Luiz-Silva *et al.*, 2006). Portanto, mesmo que as fontes antrópicas sejam totalmente eliminadas, o ambiente ainda corre riscos de que parte dos elementos tornem-se novamente biodisponíveis (Nizoli & Luiz-Silva, 2009).

Poucos estudos foram realizados a respeito do sistema de partição entre os sedimentos e as águas intersticiais na região da Bacia do Rio Cubatão. Os fatores físico-químicos do ambiente estuarino podem contribuir decisivamente no mecanismo de mobilização ou imobilização dos elementos (Nizoli & Luiz-Silva, 2009). Em sistemas sedimentares hidrogeológicos, alguns elementos-traço podem estar em solução como cátions livres (e.g. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}) ou complexos iônicos (e.g. H_2AsO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$, HgCl_4^{2-}) a depender de sua mobilidade. A mobilidade dos elementos é fortemente influenciada por fatores como o pH, Eh e sorção em locais onde a granulometria dos sedimentos é fina (Siegel, 2002).

O entendimento das mobilidades químicas dos elementos-traço na interface sedimento-água pode ser utilizado para indicar zonas mais altamente contaminadas e colaborar em planos de remediação (Siegel, 2002).

3.4. NÍVEL MÁXIMO DE CONTAMINANTES (NMCs) PARA METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

O nível máximo de contaminantes (NMCs) para metais potencialmente tóxicos e seus componentes orgânicos e inorgânicos na água têm sido definidos por várias organizações entre elas, a *World Health Organization* (WHO), a *Pan American Health Organization* (PAHO), a *Environmental Protection Agency* (EPA) nos Estados Unidos, e a *European Health Union* na Europa (Siegel, 2002).

Os NMCs foram determinados a partir de dados provenientes de registros médicos e observações das consequências da ingestão de metais potencialmente tóxicos para a saúde humana bem como fatores relacionados à bioacumulação. Os NMCs publicados por uma organização não estão sempre de acordo com outras organizações, mas são da mesma ordem de magnitude e apresentam valores muito próximos (Siegel, 2002).

Na Tabela 1, extraída de Siegel (2002) é apresentada uma compilação dos NMCs estabelecidos para a potencialidade de metais tóxicos na água. Quando a concentração dos metais excede o NMC em águas, por exemplo, as autoridades trabalham para por em prática planos de remediação. Contudo, estas indicações são para águas doces e pouco tem sido estabelecido para águas salobras, como aquelas do presente estudo.

Tabela 1: Nível máximo de contaminantes para metais potencialmente tóxicos (Siegel, 2002).

Elemento	Nível de Contaminação Máximo na Água [ppb]
As	50
Cd	3
Co	1000
Cr	50
Cu	1000
Fe	200
Hg	1
Mn	50
Mo	40
Ni	20
Pb	1,5
Zn	5000

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu por meio da resolução nº 357 de 17 de março de 2005 as diretrizes ambientais para o enquadramento de corpos de água. As águas salobras de classe 1 devem seguir os padrões inorgânicos apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros inorgânicos estabelecidos pelo CONAMA para águas salinas de classe 1.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo
Alumínio dissolvido	0,1 mg L ⁻¹ Al
Arsênio total	0,01 mg L ⁻¹ As
Berílio total	5,3 µg L ⁻¹ Be
Boro	0,5 mg L ⁻¹ de B
Cádmio total	0,005 mg L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,01 mg L ⁻¹ Pb
Cianeto livre	0,001 mg L ⁻¹ CN
Cloro residual total	0,01 mg L ⁻¹ Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,05 mg L ⁻¹ Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg L ⁻¹ Fe
Fluoreto total	1,4 mg L ⁻¹ F
Fósforo total	0,124 mg L ⁻¹ P
Manganês total	0,1 mg L ⁻¹ Mn
Mercurio total	0,0002 mg L ⁻¹ Hg
Níquel total	0,025 mg L ⁻¹ Ni
Nitrato	0,40 mg L ⁻¹ N
Nitrito	0,07 mg L ⁻¹ N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg L ⁻¹ N
Polifosfatos	0,062 mg L ⁻¹ P
Prata total	0,005 mg L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,01 mg L ⁻¹ Se
Sulfetos	0,002 mg L ⁻¹ S
Zinco total	0,09 mg L ⁻¹ Zn

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo e Amostragem

Este trabalho foi realizado em uma pequena área (ca. 50 m²) na margem esquerda do rio Cubatão (coordenadas: 0359339 e 7356280) (Figura 1), na qual quatro pontos de coleta foram dispostos e distantes aproximadamente 2,5 metros entre si. Este local de amostragem foi selecionado, pois a drenagem já recebeu ao longo de seu percurso o máximo de descarga de efluentes industriais possível, lançando posteriormente suas águas no Largo do Caneu.

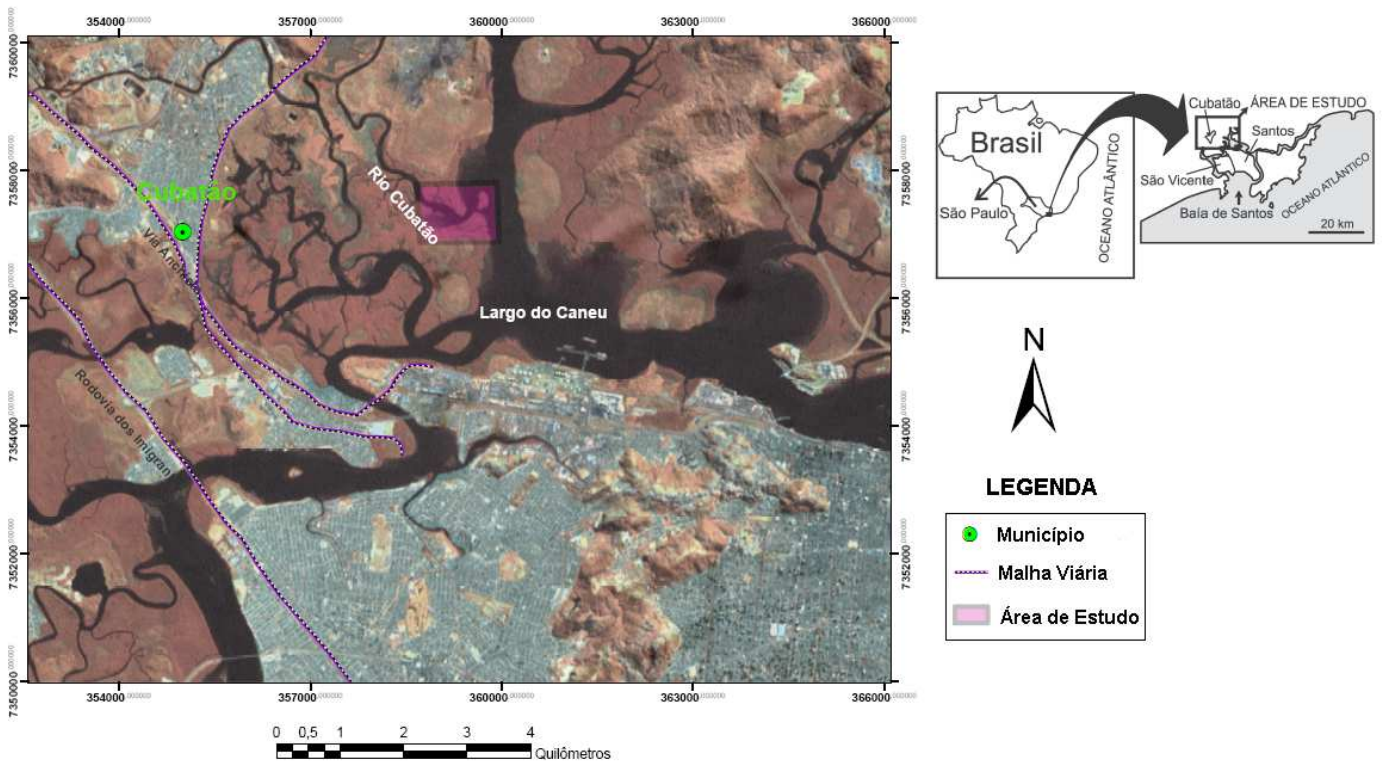


Figura 1: Composição em RGB de imagem do satélite Landsat destacando a área de amostragem deste trabalho.

Inicialmente, em cada ponto, amostras de sedimentos foram coletadas nos primeiros 10 cm da região de intermarés e armazenadas em sacos plásticos. Também em cada ponto, amostradores tipo “peeper” foram fixados nestes primeiros 10 cm (Figura 2).

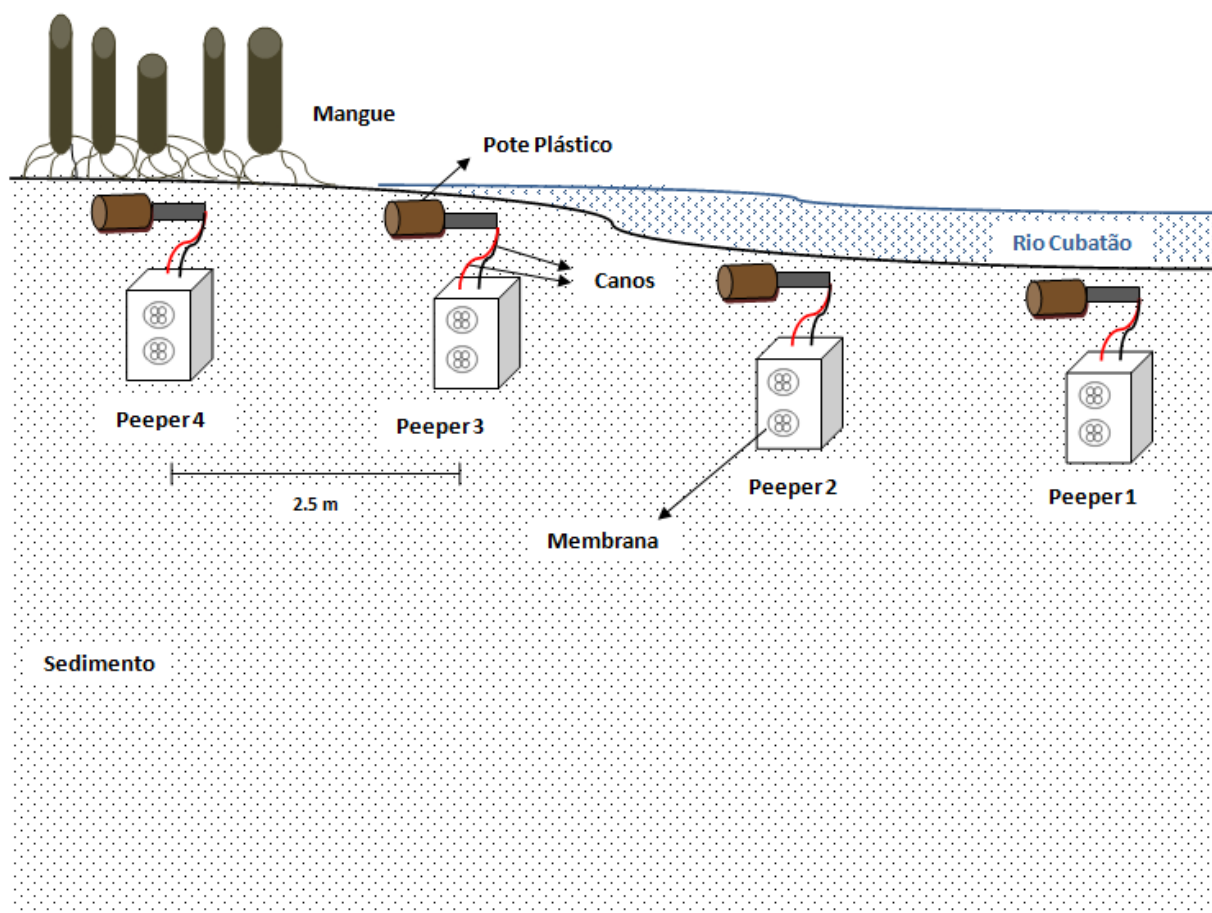


Figura 2: Modelo esquemático mostrando a disposição dos amostradores fixados às margens do Rio Cubatão. Distribuídos em linha, estão distantes aproximadamente 2,5 m entre si.

Estes amostradores (Anexo A – Foto 3) consistem de câmaras de acrílico com capacidade de 200 mL, com janelas circulares recobertas por membrana com 0,22 μm de poro (47 cm de diâmetro). Para garantir que as membranas não se rompam, estas foram montadas em forma de sanduíche com discos de acrílico furados (tela protetora) e todo o conjunto amostrador foi envolvido por telas flexíveis de nylon (Anexo A – Foto 4). Os “peepers” ficaram permanentemente enterrados no sedimento durante todo o período de amostragem, e as coletas episódicas da água do interior do amostrador foram realizadas por meio de canos de vidro,

mangueiras de silicone e torneiras plásticas adequadamente montadas em cada dispositivo. Para sugar a água do interior do “peeper” utilizaram-se seringas plásticas limpas.

Para a amostragem, as câmaras foram inicialmente preenchidas com água desionizada e sua manutenção no ambiente (*ca.* 20 dias no presente trabalho) deve permitir o equilíbrio por diálise (difusão simples) da água interior com a água dos poros do sedimento (denominada de água intersticial). Este processo difusivo foi testado experimentalmente em laboratório por Nizoli (inédito, tese de doutorado). Na difusão simples, os íons tendem a se espalhar de um local que estão muito concentrados para outro de menor concentração. Após cada coleta, os amostradores foram novamente preenchidos com água desionizada para novo equilíbrio. Os amostradores foram posicionados na margem do rio de tal maneira que dois ficarão na parte sem vegetação de mangue, e dois no interior do mangue, sendo totalmente cobertos pelo material sedimentar (Anexo A – Foto 4). Esse procedimento visou avaliar o comportamento de dois subambientes característicos de um estuário. O sistema de “peeper” fixo no ambiente conforme adotado no presente estudo é importante porque deve causar menos distúrbios no sedimento, se comparado com sistemas que usam a substituição do amostrador em cada amostragem. Isso torna as amostragens mais representativas para comparações dos parâmetros físico e químicos do ambiente.

As amostragens da água intersticial ocorreram nos dias 06/09/2010, 24/09/2010, 25/10/2010 e 10/11/2010. O período de tempo entre as amostragens foi sempre maior que 20 dias para permitir que ocorra o equilíbrio químico entre a água presente no interior do “peeper” e a água intersticial. Considerando que a composição das águas pode apresentar uma variabilidade espacial e temporal, o monitoramento ao longo de um período constitui um aspecto importante do presente estudo.

Em cada ponto de coleta, foram obtidas três alíquotas de 45 mL de amostra: um frasco para a cromatografia iônica (análise de cátions e ânions), um frasco para análise multi-elementar via ICP-MS (análise de elementos-traço) e um frasco para obtenção dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh, salinidade, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura). Em cada amostragem, a seringa descartável e os frascos foram ambientados (três lavagens com a água a ser coletada). Imediatamente após a coleta, todas as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose Millipore, com poros da ordem de abertura de 0,22 μm (Anexo A – Foto 5). As amostras destinadas à análise de elementos-traço foram acidificadas com ácido nítrico de

elevada pureza. No procedimento, três gotas do ácido foram suficientes para rebaixar o pH para níveis em torno de 1,5, suficientes para impedir a formação de precipitados e a atividade biológica. Todas as amostras foram devidamente rotuladas e armazenadas a baixa temperatura (4°C).

A amostragem de sedimentos foi realizada durante o inverno, no mês de agosto de 2010, no dia 10/08/2010. A campanha consistiu na retirada dos 10 cm iniciais de sedimentos que se localizavam ao redor de cada “peeper” (Anexo A – Foto 5). A amostragem foi do tipo composta (várias porções de sedimentos compuseram uma amostra) e cada amostra foi devidamente numerada de acordo com seu respectivo “peeper”.

4.2. Análise Granulométrica

No laboratório de preparação de amostras do IG-UNICAMP, as amostras de sedimento foram homogeneizadas e alíquotas representativas (*ca.* 2,3 g) em triplicata foram pesadas em balança de precisão. Após esse procedimento, o material foi condicionado em tubo plástico (tubo de centrífuga), no qual se adicionou hexametáfosfato de sódio a 4%, que agiu como um defloculante. As amostras foram colocadas em um agitador mecânico por 24 h (Anexo A – Foto 4). Posteriormente, as amostras foram peneiradas em malhas de 2,0, 1,0 e 0,5 mm (Anexo A – Foto 5). Entre os materiais retidos nas peneiras destacavam-se fragmentos de folha, raízes e troncos, restos orgânicos de poliquetas (vermes aquáticos que vivem no sedimento), e, por vezes, muscovita. O peneiramento teve por objetivo evitar a entrada de grãos acima de 0,5 mm no difrator granulométrico a laser.

O modelo de difrator granulométrico a laser utilizado foi o modelo Cilas 1090 – *Particle Size Analyzer* (Anexo A – Foto 6). O aparelho utiliza dois feixes de laser (um a 90° e outro a 45° da amostra úmida) cobrindo uma ampla gama de tamanhos de partículas (de 0,04 µm a 500 µm).

4.3. Matéria Orgânica Total e Carbonato Total

Na primeira etapa da análise de matéria orgânica total nos sedimentos, foram colocadas aproximadamente 150 g de cada amostra para a secagem em estufa a 40 °C. Essa temperatura é adequada, pois temperaturas maiores poderiam promover a perda de voláteis (como por exemplo, do mercúrio) ou alguns constituintes orgânicos.

Após 72 h de secagem, as amostras foram retiradas da estufa. No laboratório de geoquímica do IG-UNICAMP, os sedimentos foram homogeneizados pelo método manual. Neste método, a amostra é colocada sobre uma folha de papel limpa, levantando-se cada uma de suas extremidades ordenadamente até se formar um cone, misturando-se adequadamente materiais de diferentes densidades. Posteriormente ocorre o quarteamento (Figura 3), no qual se divide o cone formado em quatro partes iguais, escolhendo apenas duas para ser utilizada para a próxima etapa. Este procedimento visou diminuir a quantidade de amostra para aproximadamente 50 g.

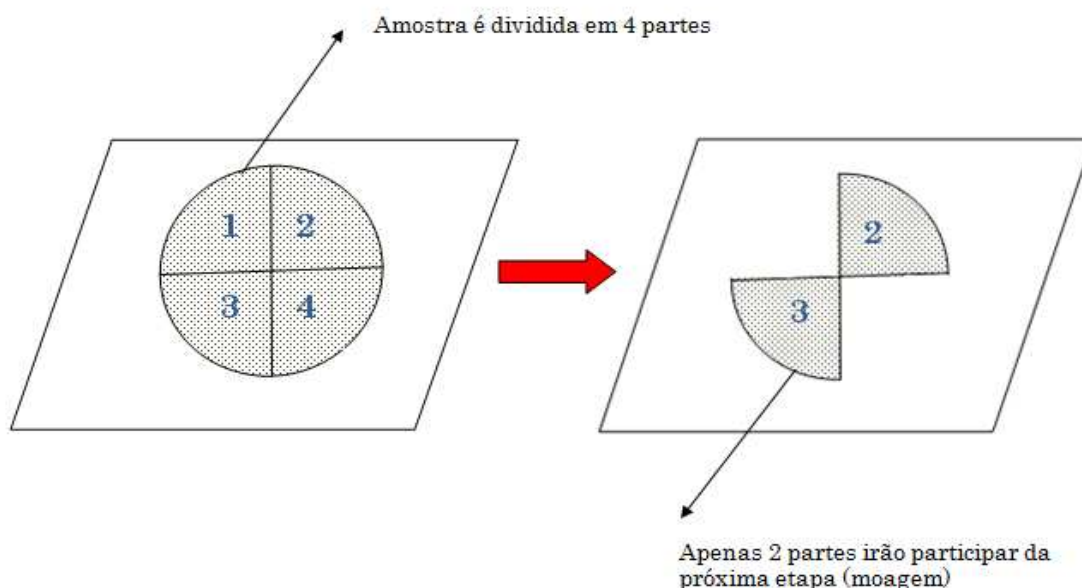


Figura 3: Esquema do quarteamento de amostras.

Os 50 g restantes de cada amostra foram cominuídos no moinho de bolas (Figura 4). Neste aparelho tem-se um pote de ágata na qual são inseridas 15 bolas de ágata de diferentes tamanhos. A movimentação circular do sistema a 200 rotações por minuto, durante um intervalo de tempo de 30 minutos, faz com que o atrito gerado entre as bolas reduza a granulometria das partículas a tamanhos menores que 63 μm .

Para se assegurar que não haja contaminação da amostra, inicialmente o moinho foi limpo pela moagem de areia grossa do próprio laboratório (material já testado, com composição quimicamente inerte) a 200 rotações por minuto, durante um intervalo de 10 minutos. Posteriormente, o pote e as bolas foram lavados com sabão neutro e secados.

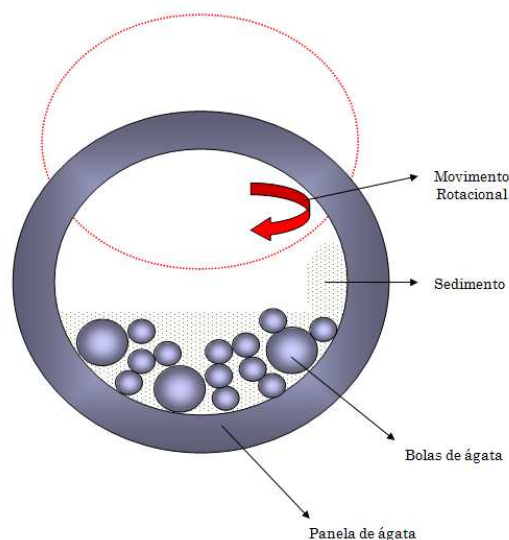


Figura 4: Esquema da vista superior de um moinho de bolas em funcionamento. O atrito diminui o tamanho das partículas do sedimento.

Na etapa de determinação do conteúdo de matéria orgânica e conteúdo de carbonato, foram utilizadas amostras moídas e não moídas para se ter uma ideia comparativa da importância do procedimento de moagem. As amostras moídas têm em sua denominação a letra M, enquanto das não moídas apresentam em seu nome, as letras NM. Para se averiguar a homogeneidade das amostras, os procedimentos foram feitos em duplicatas (denominadas A e B). Os procedimentos a seguir foram baseados em Heiri *et al.* (2001). Uma pequena alíquota, aproximadamente 2 g de cada amostra pesada em balança de precisão, foi colocada em cadinhos previamente calcinados que residiram na estufa durante 5 h para a total retirada de umidade. Após pesados, foram conduzidos à mufla a 530 °C, onde permaneceram durante 5 h. Retiram-se as amostras da mufla e esperou-se até o resfriamento. As amostras foram pesadas novamente e a diferença entre a massa inicial e a massa final foi utilizada para o cálculo da porcentagem de matéria orgânica total (MOT). Posteriormente, os cadinhos foram novamente inseridos na mufla a 950 °C, por um intervalo de 5h. Essa etapa visou determinar o teor de carbonato total (CT) contidos no sedimento.

4.4. Determinação de Metais nos Sedimentos

As amostras pulverizadas foram enviadas juntamente com duplicatas para o Laboratório *Acme Analytical Laboratories* (Vancouver, Canadá), onde foram efetuadas as análises químicas. Todos os elementos metálicos, à exceção de Hg, foram obtidos por extração multi-ácida (Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr). Este conjunto de elementos é o mesmo obtido nas análises de águas, cujas limitações analíticas estão detalhadas nas seções 4.6. e 4.7. No procedimento de digestão dos sedimentos, 0,25 g de cada amostra foram colocadas em 10 mL de solução ácida ($\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$, 2:2:1:1). As soluções foram levadas a uma chapa de aquecimento elétrico (*hot plate*) e aquecidas até atingirem o ponto de fumigação, restando somente substância seca. Em seguida, 4 mL de HCl a 50 % foram adicionados e as soluções foram aquecidas em microondas. Ao resfriarem, os volumes foram completados até 10 mL com HCl a 5 %. As soluções foram analisadas em um ICP-MS marca Perkin Elmer Elan do laboratório canadense. Soluções padrão do próprio laboratório (*standard in house*), duplicatas analíticas e brancos foram também examinadas para o controle analítico.

As concentrações de Hg foram obtidas pelo método do vapor frio. Para o procedimento analítico, 0,5 g de amostra foi digerida em água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3), a uma temperatura de 90 °C, durante 2,5 horas. Após esfriar, o material foi diluído com solução de HCl fraco e a concentração de Hg foi determinada por vapor a frio, em um ICP-MS, conforme especificações acima (o mesmo controle de qualidade supracitado também foi seguido).

O laboratório Acme utilizou os materiais de referência STD OREAS24P, STD OREAS45PA e STD DS7 para se averiguar a confiabilidade dos resultados obtidos. Como mostrado na Tabela 3, as diferenças entre os valores obtidos e os recomendados foram muito baixas e os resultados, portanto, satisfatórios.

Tabela 3: Resultados obtidos para os materiais de referência STD OREAS24P, STD ORES45PA e STD DS7.

MATERIAL DE REFERÊNCIA			STD OREAS24P		STD ORES45PA		STD DS7	
Elemento	Unidade	L.D.	Obtido	Recomendado	Obtido	Recomendado	Obtido	Recomendado
Gd	mg kg ⁻¹	0,1	5,2	5,3	-	-	-	-
Hf	mg kg ⁻¹	0,02	3,53	3,6	-	-	-	-
Ho	mg kg ⁻¹	0,1	1	0,8	-	-	-	-
K	%	0,02	0,72	0,7	-	-	-	-
La	mg kg ⁻¹	0,1	19,4	17,4	-	-	-	-
Li	mg kg ⁻¹	0,1	8,1	8,7	-	-	-	-
Lu	mg kg ⁻¹	0,1	0,25	0,3	-	-	-	-
Mg	%	0,02	4,14	4,13	-	-	-	-
Mn	mg kg ⁻¹	2	1145	1100	-	-	-	-
Mo	mg kg ⁻¹	0,05	1,58	1,5	-	-	-	-
Na	%	0,002	2,414	2,34	-	-	-	-
Nb	mg kg ⁻¹	0,04	21	23,66	-	-	-	-
Nd	mg kg ⁻¹	0,1	23,5	22	-	-	-	-
Ni	mg kg ⁻¹	0,1	145,8	141	-	-	-	-
P	%	0,001	0,136	0,144	-	-	-	-
Pb	mg kg ⁻¹	0,02	2,75	2,9	-	-	-	-
Pr	mg kg ⁻¹	0,1	5	4,7	-	-	-	-
Rb	mg kg ⁻¹	0,1	22,7	22,4	-	-	-	-
S	%	0,04	< 0,04	-	-	-	-	-
Sc	mg kg ⁻¹	0,1	19,5	20	-	-	-	-
Sm	mg kg ⁻¹	0,1	5	4,7	-	-	-	-
Sn	mg kg ⁻¹	0,1	1,6	1,6	-	-	-	-
Sr	mg kg ⁻¹	1	386	403	-	-	-	-
Ta	mg kg ⁻¹	0,1	1,1	1,04	-	-	-	-
Tb	mg kg ⁻¹	0,1	0,8	0,81	-	-	-	-
Th	mg kg ⁻¹	0,1	3	2,85	-	-	-	-
Ti	%	0,001	1,087	1,1	-	-	-	-
Tm	mg kg ⁻¹	0,1	0,3	0,3	-	-	-	-
U	mg kg ⁻¹	0,1	0,7	0,75	-	-	-	-
V	mg kg ⁻¹	1	178	158	-	-	-	-
W	mg kg ⁻¹	0,1	0,5	0,5	-	-	-	-
Y	mg kg ⁻¹	0,1	23,5	21,3	-	-	-	-
Yb	mg kg ⁻¹	0,1	2,1	1,83	-	-	-	-
Zn	mg kg ⁻¹	0,2	112	119	-	-	-	-
Zr	mg kg ⁻¹	0,2	143,7	141	-	-	-	-
Hg	mg kg ⁻¹	0,01	-	-	0,03	0,03	0,21	0,21

4.5. Obtenção dos Parâmetros Físico-Químicos em Água

Neste estudo foram obtidos o pH, o Eh, a condutividade elétrica, a porcentagem de NaCl, a salinidade, o total de sólidos dissolvidos e a temperatura das amostras de águas de superfície e intersticiais (provenientes dos “peepers”). Esse procedimento visa analisar se entre os subambientes do mangue ocorrem variações nos parâmetros físico-químicos.

Os parâmetros físicos-químicos do ambiente são de fundamental importância no tipo e quantidade dos íons dissolvidos. Os elementos retidos nos sedimentos podem ser transferidos para as águas a depender de condições locais.

O potencial hidrogeniônico (pH) é um parâmetro ambiental que depende de todas as reações que ocorrem em um dado ambiente. Ao ser inserido na água, o equipamento gera um potencial, de acordo com a atividade dos íons hidrogênio presentes na amostra. Em campo, o pH foi obtido com a utilização do peagâmetro Instrutherm, modelo PH-1500. Antes das medições calibra-se o instrumento com soluções padronizadas e tamponadas a 25 °C de pH 4 e pH 7.

A condutividade elétrica foi obtida com um condutivímetro Instrutherm, modelo CD-830, após calibrado com uma solução padrão de 12,88 mS cm⁻¹. Os dados de Eh foram obtidos com um aparelho DM-2 da Digimed, mediante calibração com solução padrão de 475 mV. As medidas redox foram realizadas com eletrodo combinado de platina e, assim, os valores obtidos em campo foram recalculados com base no potencial padrão do hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode - SHE*), pois o Eh é conceitualmente definido com base no SHE. Para isso, utilizou-se a seguinte equação:

$$Eh_{SHE} = Eh_{medido} + 209 - 0,7 (t - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) [mV],$$

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).

A salinidade e a porcentagem de NaCl foram medidas por meio do equipamento Hanna, modelo HI2300, devidamente calibrado com soluções padrão de 12,88 mS cm⁻¹ e 100% de NaCl. A porcentagem de NaCl trata-se da quantificação deste sal em solução. A salinidade é o parâmetro referente à medida de sais dissolvidos na água. Os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻ são os principais colaboradores para o incremento na salinidade. Segundo a resolução do CONAMA, n° 357, de março de 2005, que dispõe sobre o enquadramento de corpos

de água superficiais, tem-se que: águas doces possuem salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰, águas salobras apresentam salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰ e águas salinas mostram salinidade igual ou superior a 30 ‰. Em ambientes estuarinos, a mistura entre águas fluviais e águas oceânicas pode promover uma intensa variação nesse parâmetro, especialmente em decorrência dos mecanismos de maré de tempestades.

A análise de oxigênio dissolvido é importante no controle de águas poluídas, pois, é fundamental na manutenção dos organismos aeróbios no ambiente. Para a aquisição desse dado, utilizou-se o medidor da Hanna, modelo HI9146 com calibração do oxigênio ao ar.

O total de sólidos dissolvidos (TDS), obtido pelo aparelho Hanna, modelo HI-2300, é um parâmetro determinado pelo conteúdo de material orgânico e inorgânico dissolvido na água analisada. Valores muito altos de TDS podem ser prejudiciais ao desenvolvimento da vida aquática.

4.6. Cromatografia de íons

A cromatografia de íons foi empregada para a determinação dos ânions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ e Na^+) presentes nas amostras de águas intersticiais e superficiais coletadas.

A cromatografia é uma técnica qualitativa e quantitativa de separação de componentes por meio da partição entre uma fase estacionária e uma fase móvel.

Para a análise de águas, utilizou-se a cromatografia líquida (fase móvel é líquida). Antes da inserção das amostras no cromatógrafo de íons da marca Dionex, as alíquotas foram diluídas em água Milli-Q (água purificada por sistema registrado pela Millipore Corporation). Esse procedimento faz-se necessário, pois amostras muito concentradas (elevada condutividade elétrica) podem causar danos ao equipamento. Em contraposição, amostras muito diluídas poderiam não ter os íons em quantidades detectáveis pelo aparelho. A diluição foi realizada em função da condutividade elétrica de cada amostra, buscando-se chegar o limite superior de detecção do cromatógrafo. A condutividade elétrica é o parâmetro utilizado, pois é proporcional à concentração dos íons encontrados na solução. Na Tabela 4 tem-se os intervalos estabelecidos para as diluições em função da condutividade elétrica das amostras analisadas:

Tabela 4: Intervalos estabelecidos para as diluições em função da condutividade elétrica.

Condutividade Elétrica [mS cm ⁻¹]	Diluição
< 0,9	2X
1,0 – 3,0	5X
3,0 – 7,0	10X
7,0 – 11,0	18X
11,0 – 16,0	20X
16,0 – 25,0	25X
25,0 – 30,0	30X
30,0 – 35,0	35X
35,0 – 50,0	50X

No cromatógrafo, a análise dos cátions e dos ânions não ocorre simultaneamente: tem-se uma coluna para troca catiônica (os sítios de troca da resina são grupos –SO₃H) e outra coluna para troca aniônica (resinas com o grupo funcional – [N(CH₃)₃⁺]OH⁻). Em cada uma das análises, soluções padrão são passadas pelo equipamento para a construção de curvas de calibração. Essas soluções apresentam concentrações conhecidas de íons, sendo que abrangem a faixa de concentração esperada nas amostras a serem analisadas.

Cada amostra diluída é injetada no cromatógrafo por meio de uma seringa e passa por uma coluna. O processo de eluição faz com que cada componente da amostra atravesse a coluna com velocidades distintas. No final da coluna, os componentes são retirados e, ao mesmo tempo, detectores acoplados ao equipamento identificam-os e quantificam-os.

4.7. Análise de Água Via ICP-MS

As concentrações de alguns elementos químicos de interesse ambiental presentes na água intersticial e na água superficial foram analisadas via ICP-MS. Como as amostras do presente estudo foram salobras, há algumas limitações para suas análises.

A espectrometria de massas com o plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS) é uma técnica de análise multielementar que pode determinar uma série de elementos em cada operação (Gomes, 1984). É amplamente empregada em amostras de águas para a determinação de elementos-traço, pois o sistema detecta concentrações da ordem de partes por bilhão.

Análise de amostras salinas/salobras via ICP-MS é particularmente crítica: entre os problemas analíticos, tem-se a formação de precipitados no tubo capilar que interliga o

nebulizador e a tocha de quartzo, possível formação de precipitados nos cones e também a supressão do sinal analítico devido à matriz salina.

O primeiro procedimento a ser cogitado quando se tem uma amostra com altas concentrações de íons sódio, magnésio, cálcio e cloreto é a diluição. Porém, a diluição faria com que a concentração de elementos-traço seja inferior ao limite de detecção do aparelho. Outro procedimento mais eficiente, adotado neste trabalho, consiste na preparação de amostras concentradas nos elementos de interesse (traços) e descarte dos íons em excesso na amostra (Nizoli, inédito).

A extração dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e eluição dos elementos-traços realizadas neste trabalho foram baseadas em Zhu *et al.* (2005), porém, com algumas adaptações técnicas realizadas no laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Unicamp. Este processo visa concentrar apenas os elementos de interesse, impedindo que sejam inseridos no ICP íons que interfiram nos resultados analíticos.

O mecanismo de extração consiste em um sistema de microcolunas (Anexo A- foto 11). Em cada microcoluna tem-se 0,4 g de resina Chelex 100 (material quelante que através de troca iônica retém os elementos-traço). A resina deve ser condicionada em tampão acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1M, pH 6). A fim de garantir que a microcoluna não seja contaminada por possíveis elementos-traço contidos na solução tampão, é necessário que o próprio tampão atravesse um sistema específico para purificação, também contendo a resina Chelex 100.

Após a fase de condicionamento, 5 mL de ácido nítrico e posteriormente 1 mL de água Milli-Q passam pela microcoluna para garantir que não haja nenhum resquício de elementos-traço. Nesta fase, nota-se que o ácido nítrico passa pela coluna com extrema facilidade (aproximadamente 3 minutos) e a água demora aproximadamente 1 hora para ser eliminada do sistema (com a ajuda de uma microbomba aspiradora de ar). Essa situação ocorre, pois a água apresenta um pH alcalino, mudando a conformação da resina que se expande e dificulta a passagem da água.

As soluções foram preparadas com 1 parte de amostra (aproximadamente 20 mL) e 1 parte de tampão acetato de amônio (aproximadamente 20 mL). Na primeira bateria de análises também foi inserido um branco (apenas 10 mL de tampão acetato de amônio) e 10 mL de uma amostra de referência de estuário certificada (SLEW-3, certificada pelo Conselho de Pesquisa Nacional do Canadá e Instituto Nacional para Medições de Padrões).

Depois das soluções passarem pela coluna, insere-se 8 mL de tampão acetato e sequencialmente, 5 mL de água Milli-Q. Esse processo faz com que os elementos-traço fiquem retidos na coluna e os íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} eliminados no descarte. Os tubos de descarte são eliminados e trocados por tubos limpos. Os elementos-traço são eluídos por meio da passagem de 2,25 mL de ácido nítrico 2M e retidos nos tubos plásticos (Anexo A – foto 12). Adiciona-se 0,25 mL do PI e as soluções estão preparadas para a etapa de inserção no ICP-MS.

Na espectrometria de massas, a análise é realizada a partir dos isótopos dos elementos. Caso o elemento apresente mais de um isótopo, o mais abundante será o escolhido, a menos que apresente alguma interferência que impeça sua utilização.

Ao ser introduzida no ICP, a amostra líquida é transformada em um aerossol por meio da mistura com argônio (denominado processo de nebulização). Neste processo, o aerossol é inserido na porção central de uma tocha de sílica, onde há plasma de argônio. No plasma de argônio as gotículas formadas são vaporizadas e os componentes ionizados. Este processo de ionização é eficiente apenas para íons que possuam energia de ionização menor do que o Ar (15,76 eV). Os íons são transferidos para o espectrômetro de massas por meio de cones metálicos. No ICP quadrupolo, usado no presente estudo, há a aplicação de uma diferença de potencial que permite a separação dos íons. Um detector com efeito multiplicador recebe o sinal gerado e transfere os dados para o computador (Enzweiler & Duarte, 2007).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Granulometria dos Sedimentos

Os resultados da análise granulométrica estão apresentados nas tabelas 5–8. Para cada amostra realizada, o aparelho Cilas 1090 – *Particle Size Analyzer* fornece 3 valores dos conteúdos de argila, silte muito fino, silte fino, silte médio, silte grosso, areia muito fina, areia fina e areia média. O desvio padrão dos 3 valores referentes a uma mesma alíquota foram calculados e foram obtidos desvios instrumentais extremamente baixos, variando de $\pm 0,01\%$ a $\pm 0,21\%$.

Tabela 5: Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 1.

Amostra de Sedimento	Argila (%) $\leq 3,90 \mu\text{m}$	Silte muito fino (%) 3,91 – 7,80 μm	Silte fino (%) 7,81 – 15,60 μm	Silte médio (%) 15,61 – 31,20 μm	Silte grosso (%) 31,21 – 62,50 μm	Areia muito fina (%) 62,51 – 125,00 μm	Areia fina (%) 125,01 – 250,00 μm	Areia média (%) 250,01 – 500,00 μm
1A	5,85	4,79	8,53	11,05	17,57	26,27	19,29	6,66
1A	5,86	4,82	8,55	11,05	17,57	26,25	19,24	6,67
1A	5,85	4,79	8,53	11,00	17,49	26,23	19,35	6,76
Desvio instrumental	0,01	0,02	0,01	0,03	0,04	0,02	0,06	0,06
1B	4,82	3,90	7,27	9,53	16,47	27,65	22,02	8,33
1B	4,81	3,90	7,24	9,50	16,45	27,63	22,04	8,43
1B	4,81	3,90	7,22	9,45	16,40	27,64	22,12	8,44
Desvio instrumental	0,01	0,00	0,02	0,04	0,04	0,01	0,05	0,06
1C	5,83	4,68	8,33	11,47	19,47	27,87	18,20	4,15
1 C	5,83	4,65	8,31	11,45	19,43	27,84	18,25	4,23
1C	5,83	4,68	8,32	11,47	19,49	27,82	18,18	4,21
Desvio instrumental	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,04	0,04
Desvio amostral	0,51	0,42	0,60	0,90	1,32	0,75	1,72	1,83
Média	5,50	4,46	8,03	10,66	17,82	27,25	19,85	6,43

Tabela 6: Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 2.

Amostra de Sedimento	Argila (%) ≤ 3,90 μm	Silte muito fino (%) 3,91 – 7,80 μm	Silte fino (%) 7,81 – 15,60 μm	Silte médio (%) 15,61 – 31,20 μm	Silte grosso (%) 31,21 – 62,50 μm	Areia muito fina (%) 62,51 – 125,00 μm	Areia fina (%) 125,01 – 250,00 μm	Areia média (%) 250,01 – 500,00 μm
2A	7,00	5,45	9,47	12,25	18,20	24,81	17,20	5,62
2A	6,97	5,46	9,44	12,19	18,20	24,88	17,26	5,60
2A	6,97	5,47	9,46	12,21	18,23	24,87	17,19	5,60
Desvio instrumental	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,04	0,04	0,01
2B	6,63	5,24	9,10	11,59	17,58	25,25	18,28	6,34
2B	6,58	5,19	9,02	11,49	17,49	25,22	18,39	6,61
2B	6,70	5,30	9,18	11,67	17,66	25,20	18,09	6,20
Desvio instrumental	0,06	0,05	0,08	0,09	0,08	0,03	0,15	0,21
2C	7,22	5,56	9,55	12,25	18,28	24,67	16,90	5,57
2 C	7,16	5,53	9,50	12,25	18,39	24,74	16,86	5,56
2C	7,05	5,48	9,41	12,18	18,46	24,91	16,96	5,57
Desvio instrumental	0,09	0,04	0,07	0,04	0,09	0,12	0,05	0,01
Desvio amostral	0,23	0,13	0,19	0,32	0,37	0,22	0,62	0,41
Média	6,92	5,41	9,35	12,01	18,05	24,95	17,46	5,85

Tabela 7: Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 3.

Amostra de Sedimento	Argila (%)	Silte muito fino (%)	Silte fino (%)	Silte médio (%)	Silte grosso (%)	Areia muito fina (%)	Areia fina (%)	Areia média (%)
	≤ 3,90 μm	3,91 – 7,80 μm	7,81 – 15,60 μm	15,61 – 31,20 μm	31,21 – 62,50 μm	62,51 – 125,00 μm	125,01 – 250,00 μm	250,01 – 500,00 μm
3A	6,89	5,93	10,53	14,32	20,42	23,75	14,16	3,99
3A	6,88	5,91	10,50	14,30	20,48	23,82	14,16	3,94
3A	6,89	5,92	10,50	14,30	20,49	23,87	14,14	3,88
Desvio instrumental	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	0,06	0,01	0,06
3B	7,70	6,54	11,59	15,94	21,80	22,89	12,07	1,48
3B	7,70	6,55	11,57	15,95	21,85	22,91	12,00	1,46
3B	7,67	6,51	11,53	15,87	21,83	23,01	12,09	1,49
Desvio instrumental	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,07	0,05	0,02
3C	6,31	5,49	9,93	13,92	20,99	24,73	14,58	4,05
3 C	6,29	5,49	9,87	13,86	21,07	24,83	14,58	4,01
3C	6,29	5,49	9,88	13,89	21,13	24,79	14,51	4,01
Desvio instrumental	0,01	0,00	0,03	0,03	0,07	0,05	0,04	0,02
Desvio amostral	0,61	0,45	0,73	0,93	0,59	0,80	1,16	1,25
Média	6,96	5,98	10,65	14,71	21,12	23,85	13,59	3,15

Tabela 8: Resultados da análise granulométrica dos sedimentos ao redor do “peeper” 4.

Amostra de sedimento	Argila (%)	Silte muito fino (%)	Silte fino (%)	Silte médio (%)	Silte grosso (%)	Areia muito fina (%)	Areia fina (%)	Areia média (%)
	≤ 3,90 μm	3,91 – 7,80 μm	7,81 – 15,60 μm	15,61 – 31,20 μm	31,21 – 62,50 μm	62,51 – 125,00 μm	125,01 – 250,00 μm	250,01 – 500,00 μm
4A	8,95	7,93	13,88	17,71	21,33	20,61	9,26	0,32
4A	8,97	7,95	13,89	17,73	21,30	20,57	9,26	0,32
4A	8,96	7,94	13,88	17,72	21,30	20,61	9,27	0,32
Desvio instrumental	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00
4B	9,36	7,94	13,94	18,24	21,94	20,01	8,31	0,27
4B	9,36	7,94	13,94	18,22	21,88	20,05	8,34	0,27
4B	9,40	7,98	14,00	18,29	21,91	19,94	8,20	0,27
Desvio instrumental	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,06	0,07	0,00
4C	9,39	8,17	14,31	18,64	21,92	19,43	7,88	0,26
4C	9,26	8,10	14,20	18,84	22,71	19,50	7,18	0,21
4C	9,28	8,15	14,21	18,86	22,69	19,45	7,14	0,21
Desvio instrumental	0,07	0,04	0,06	0,12	0,45	0,04	0,42	0,03
Desvio amostral	0,19	0,10	0,17	0,46	0,54	0,50	0,83	0,04
Média	9,22	8,01	14,03	18,25	21,89	20,02	8,32	0,27

Com o intuito de se averiguar a homogeneidade da amostra de sedimento coletada ao redor dos “peepers”, as análises foram realizadas com amostras em triplicata (denominadas A, B e C). Considerando-se todos os valores de uma mesma amostra, têm-se desvios amostrais variando entre $\pm 0,13\%$ e $\pm 1,83\%$, evidenciando que as amostras foram devidamente homogeneizadas. Notam-se desvios padrões muito pequenos, indicando medidas confiáveis para a análise.

De acordo com as figuras 5, 6, 7 e 8, nota-se que os sedimentos da área de estudo apresentam proporções de areia entre 28,60 e 53,53%, e são mais grossos no canal do rio (“peepers” 1 e 2) se comparados aos sedimentos do mangue (“peepers” 3 e 4). Há também uma tendência de aumento nos níveis de argila nos sedimentos em direção ao interior do mangue: os sedimentos mais próximos do canal do Rio Cubatão têm 5,50% de argila enquanto os sedimentos do interior do mangue possuem 9,22% de argila. Esses resultados podem ser atribuídos ao próprio ambiente de sedimentação, no qual a energia de transporte é maior nas proximidades do canal do

rio, se comparada à energia no interior do mangue (a vegetação deve ser um obstáculo para a dissipação das correntes). Essa proposição é sustentada pelos dados de granulometria dos sedimentos ao redor do “peeper” 4. Nesta área, a vegetação é mais intensa (maior proteção, menor erosão) e, como resultado, os teores de areia são menores e os de silte e argila, os maiores da área de estudo.

Granulometria "peeper" 1

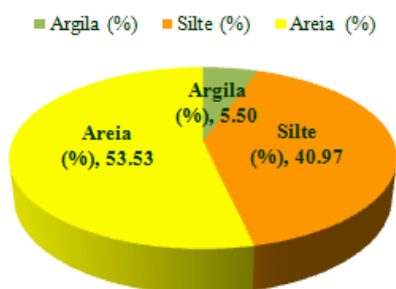


Figura 5: Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 1.

Granulometria "peeper" 2

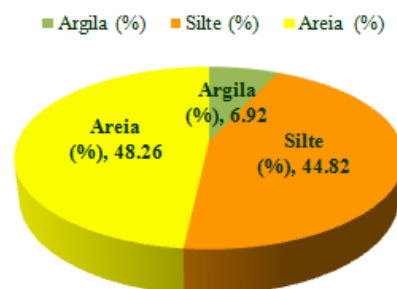


Figura 6: Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 2.

Granulometria "peeper" 3

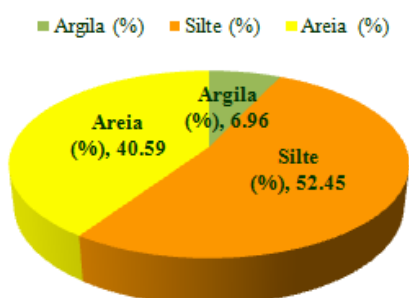


Figura 7: Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 3.

Granulometria "peeper" 4

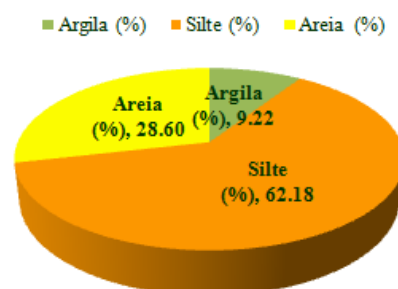


Figura 8: Granulometria dos sedimentos coletados ao redor do “peeper” 4.

5.2. Matéria Orgânica e Carbonato nos Sedimentos

Os resultados da análise dos teores de matéria orgânica total (MOT) e carbonato total (CT) contidos nas amostras de sedimentos coletados ao redor dos “peepers” estão mostrados na Tabela 9, na qual os números 1, 2, 3 e 4 correspondem, respectivamente, ao material coletado dos “peepers” 1, 2, 3 e 4. As letras A e B correspondem às duplicatas. A letra M significa que a amostra foi moída, enquanto NM diz respeito à amostra não moída.

Tabela 9: Porcentagens de matéria orgânica e carbonato contidas nas amostras de sedimentos superficiais coletados no Rio Cubatão-SP.

Amostr a	Massa da Amostra [g]	Massa da Amostra Após Estufa [g]	Massa Amostra Após 530° C [g]	MOT(%) Após 530° C	Massa Amostra Após 950° C [g]	CT (%) Após 950° C
1AM	2,0045	1,9819	1,8851	4,88	1,8492	1,90
1BM	2,0006	1,9789	1,8753	5,24	1,8452	1,61
2AM	2,0016	1,9760	1,8491	6,42	1,8167	1,75
2BM	2,0428	2,0161	1,8918	6,17	1,8538	2,01
3AM	2,0103	1,9695	1,7624	10,52	1,7279	1,96
3BM	2,0622	2,0230	1,8062	10,72	1,7722	1,88
4AM	2,0492	2,0117	1,8365	8,71	1,8038	1,78
4BM	2,1200	2,0852	1,9059	8,60	1,8645	2,17
1ANM	2,1881	2,1685	2,0632	4,86	2,0272	1,74
1BNM	2,0692	2,0501	1,9626	4,27	1,9349	1,41
2ANM	2,3315	2,3027	2,1628	6,08	2,1219	1,89
2BNM	2,1983	2,1756	2,0653	5,07	2,0185	2,27
3ANM	2,0049	1,9711	1,7996	8,70	1,7478	2,88
3BNM	2,0380	2,0041	1,8220	9,09	1,7798	2,32
4ANM	2,0196	1,9875	1,8394	7,45	1,7875	2,82
4BNM	2,1327	2,0990	1,9253	8,28	1,8813	2,29

Comparando-se os resultados de MOT e CT do material sedimentar proveniente do mesmo “peeper”, considerando amostras moída e não moída, notam-se diferenças substanciais entre os valores obtidos. No caso da MOT, diferenças percentuais relativas entre 0,4 e 20% foram encontradas, com os valores do conteúdo orgânico maiores na amostra moída. No caso do CT, as diferenças percentuais relativas foram entre 5 a 45%, com predominância de concentrações superiores nas amostras não moídas (como os níveis de CT foram baixos é preciso cautela nessa avaliação). Esses resultados mostram que respostas diferentes de MOT e CT são encontradas ao moer uma amostra de sedimento. Como o processo de moagem possibilita a cominuição de pelo menos 50 g de amostra, a homogeneização de grãos finos e grossos pode ser mais adequada,

como revelam as duplicatas analíticas com valores bem semelhantes neste tipo de analito (Tabela 9).

De acordo com a Figura 9, o maior teor de matéria orgânica, que variou entre 4,88 e 10,72% (amostras moídas), está nos sedimentos presentes ao redor do “pepper” 3, seguido do “pepper” 4, “pepper” 2 e, finalmente, “peeper” 1. Assim, o maior conteúdo orgânico sofre maior influência do setor com vegetação de mangue (“peepers” 3 e 4). Os teores de carbonato não são muito variáveis e sua ordem de grandeza foi extremamente baixa (1,61 a 2,17% - amostras moídas) – Figura 10.

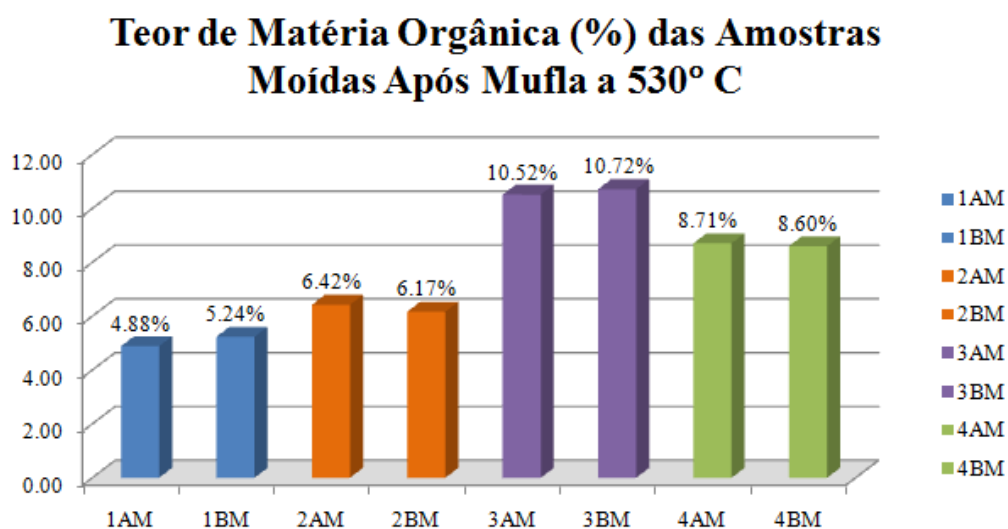


Figura 9: Teor de matéria orgânica (%) das amostras de sedimentos moídos após aquecimento na mufla a 530° C.

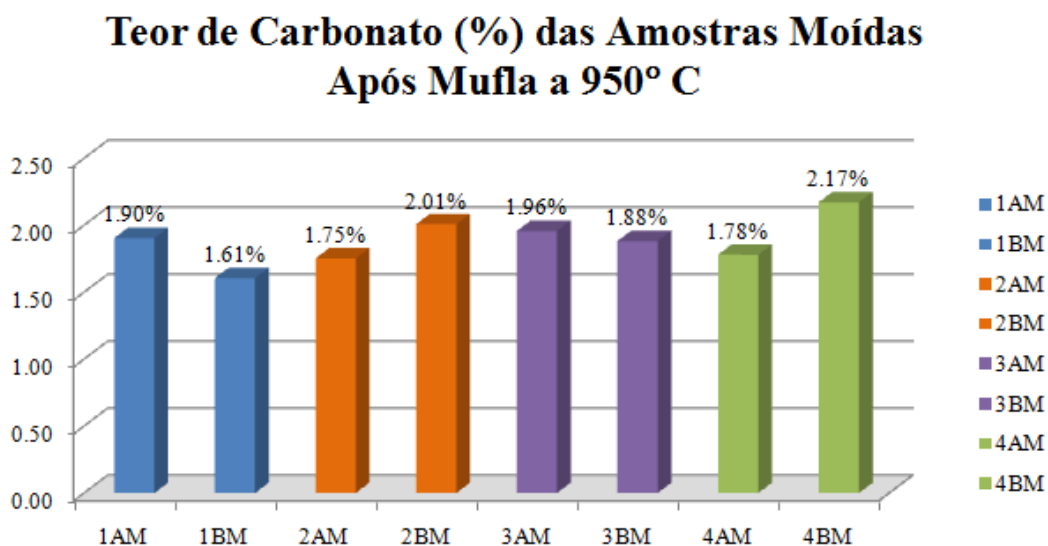


Figura 10: Teor de carbonato (%) das amostras de sedimentos moídos após aquecimento na mufla a 950° C.

5.3. Metais nos Sedimentos

A Tabela 10 mostra a concentração de elementos químicos nos sedimentos de superfície coletados ao redor de cada “peeper”. Esta tabela também mostra dados de background geoquímico (Luiz-Silva, inédito), baseado em sedimentos de 220-260 cm de profundidade coletados no Rio Morrão, que integra o mesmo sistema estuarino deste estudo (não há dados de background geoquímico para o Rio Cubatão, até o presente). Os resultados da Tabela 10 mostram que as maiores concentrações de metais na área de estudo estão majoritariamente localizadas ao redor do “peeper” 3 (Mn, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf) e do “peeper” 4 (Hg, Sc, V, Fe, Ga, Sn, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Ta, W, Pb, Bi, U). Essas maiores concentrações podem ser controladas pelos maiores níveis de matéria orgânica e sedimentos mais finos nestes locais, conforme mostrado acima.

Considerando que os níveis de background geoquímico do sistema estuarino de Santos-Cubatão podem ser relativamente uniformes em todos os seus rios, conforme destacaram Luiz-Silva *et al.* (2006), os níveis de metais encontrados nos sedimentos da área de estudo podem ser confrontados com o background geoquímico do Rio Morrão (Tabela 10). Essa avaliação pode ser mais clara por meio do fator de enriquecimento (Figura 11). Nota-se que, em geral, os maiores fatores de enriquecimento são apresentados nos sedimentos dos “peepers” 3 e 4. Baixos fatores de enriquecimento foram encontrados para Mo, Nb, Sc, Mn, V, Ga, Fe, Hf, Ta, Bi, Y, Zr, W, Pb (FE médio entre 0,5 e 1,5 = média de todos os “peepers”) e alguns elementos terras raras pesados (Tm, Lu, Yb, Er, Ho, Eu; FE médio entre 1,1 e 1,5). Outros elementos apresentaram fatores de enriquecimento mais elevados, tais como Ni, U, Th, Sn, Zn, Cd, Hg, Cu (FE médio entre 1,6 e 2,5) e alguns elementos terras raras leves (Sm, La, Ce, Nd, Pr; FE médio entre 1,8 e 2,2) e pesados (Tb, Dy, Gd; FE médio entre 1,7 e 2,0). De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2008), o incremento no fator de enriquecimento de um determinado elemento pode ser um indício de contaminação industrial no sistema estuarino de Santos-Cubatão. Para comparação, os níveis de concentração encontrados para os elementos mais anômalos, como La (44,6 a 57,6 mg kg⁻¹), Ce (95,31 a 125,3 mg kg⁻¹), Zn (95,1 a 115,2 mg kg⁻¹), Cd (0,18 a 0,26 mg kg⁻¹), Cu (24,19 a 31,1 mg kg⁻¹) e Hg (0,3 a 0,7 mg kg⁻¹) foram superiores à média da crosta continental, exceto Cu (em mg kg⁻¹; La = 16, Ce = 33, Zn = 80, Cd = 0,098, Cu = 75, Hg = 0,08 – Taylor & McLennan,

1985). Contudo, os níveis de elementos químicos nos sedimentos do Rio Cubatão apresentados neste estudo são inferiores aqueles documentados nos sedimentos do Rio Morrão por Boden (2010).

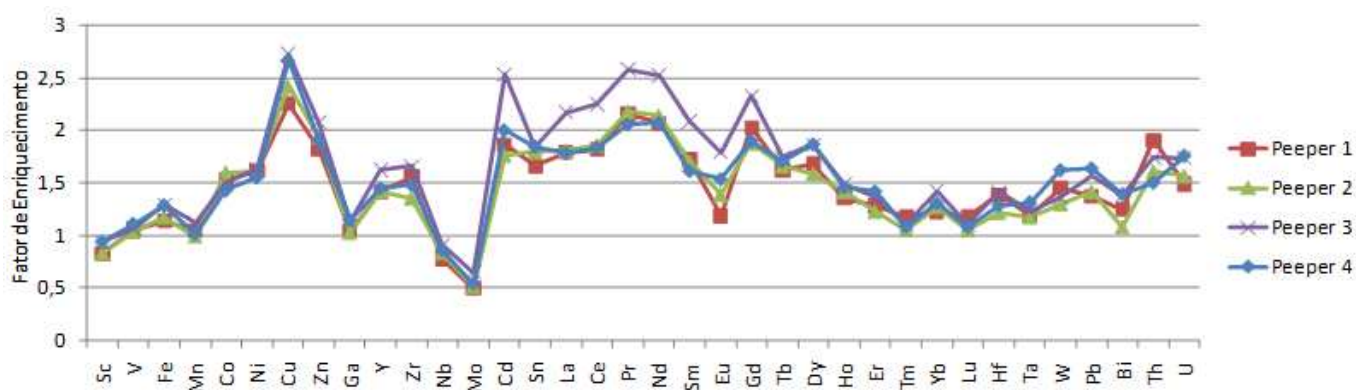


Figura 11: Fatores de enriquecimento em sedimentos de superfície do Rio Cubatão.

Tabela 10: Concentração de metais em amostras de sedimentos superficiais coletados no Rio Cubatão-SP. Os valores de background foram obtidos em sedimentos de 220-260 cm de profundidade no Rio Morrão, de acordo com Luiz-Silva (inédito).

Elemento	Unidade	L.D.	Peeper 1	Peeper 2	Peeper 3	Peeper 4	Background
Li	mg kg ⁻¹	1	46,5	51,9*	49,4	50,4	81,7
Hg	mg kg ⁻¹	0,01	0,30	0,38	0,52	0,7*	0,34
Sc	mg kg ⁻¹	0,1	7,9	8,8	9,5	9,7*	16,8
V	mg kg ⁻¹	1	61	67	66	70*	102
Fe	%	0,02	3,03	3,49	3,67	3,72*	4,70
Mn	mg kg ⁻¹	2	378	398	428*	396	635
Co	mg kg ⁻¹	0,2	10,4	12,1*	10,8	10,5	11,9
Ni	mg kg ⁻¹	0,1	25	27,9*	26,9	26,1	27,3
Cu	mg kg ⁻¹	0,02	24,19	29	31,11*	31,03	18,86
Zn	mg kg ⁻¹	0,2	95,1	112,6	115,2*	107,7	91,7
Ga	mg kg ⁻¹	0,02	14,56	15,99	16,86	17,41*	24,65
Y	mg kg ⁻¹	0,1	14,6	16,3	17,8*	16,2	18,1
Zr	mg kg ⁻¹	0,2	78	75,8	88,6*	80,6	88,3
Nb	mg kg ⁻¹	0,04	17,2	20,49	21,3*	20,55	38,86
Mo	mg kg ⁻¹	0,05	0,91	1,04	1,26*	1,07	3,23
Cd	mg kg ⁻¹	0,02	0,18	0,19	0,26*	0,21	0,17
Sn	mg kg ⁻¹	0,1	3,4	4,1*	4	4,1*	3,6
La	mg kg ⁻¹	0,1	44,6	50,3	57,6*	48,2	43,8
Ce	mg kg ⁻¹	0,02	95,31	108,6	125,3*	104,2	92,2
Pr	mg kg ⁻¹	0,1	11,8	13,3	15*	12,2	9,6
Nd	mg kg ⁻¹	0,1	45,7	52,8	59,3*	49,7	38,9
Sm	mg kg ⁻¹	0,1	7	7,7	9*	7,1	7,1
Eu	mg kg ⁻¹	0,1	1	1,3	1,6*	1,4	1,5
Gd	mg kg ⁻¹	0,1	5,9	6,1	7,2*	6	5,1
Tb	mg kg ⁻¹	0,1	0,7	0,8*	0,8*	0,8*	0,8
Dy	mg kg ⁻¹	0,1	3,9	4,1	4,6	4,7*	4,1
Ho	mg kg ⁻¹	0,1	0,6	0,7*	0,7*	0,7*	0,8
Er	mg kg ⁻¹	0,1	1,5	1,6	1,7	1,8*	2,1
Tm	mg kg ⁻¹	0,1	0,2*	0,2*	0,2*	0,2*	0,3
Yb	mg kg ⁻¹	0,1	1,3	1,5	1,6*	1,5	1,9
Lu	mg kg ⁻¹	0,1	0,2*	0,2*	0,2*	0,2*	0,3
Hf	mg kg ⁻¹	0,02	2,22	2,17	2,4*	2,23	2,81
Ta	mg kg ⁻¹	0,1	1	1,1	1,1	1,2*	1,5
W	mg kg ⁻¹	0,1	1,4	1,4	1,4	1,7*	1,7
Pb	mg kg ⁻¹	0,02	22,89	26,33	27,93	29,68*	29,37
Bi	mg kg ⁻¹	0,04	0,28	0,27	0,33	0,34*	0,40
Th	mg kg ⁻¹	0,1	17,2*	16,2	16,7	14,7	15,9
U	mg kg ⁻¹	0,1	4,6	5,4	5,7	5,9*	5,4

**maior concentração do elemento entre as 4 amostragens.*

5.4. Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros coletados foram: pH, Eh, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, porcentagem de NaCl, salinidade e total de sólidos dissolvidos que são mostrados nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Valores de pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido obtidos em todas as amostras coletadas durante este trabalho.

Data da coleta	Amostra	pH	T [°C]	Eh [mV]	T [°C]	Condutividade Elétrica [mS cm ⁻¹]	T [°C]	Oxigênio dissolvido [mg L ⁻¹]	T [°C]
6/9/2010	Peeper 2	7,91	21,2	329,62	18,4	22,86	24,5	5,85	23,5
6/9/2010	Peeper 3	7,51	21,2	514,66	21,2	23,12	24,7	4,95	20,9
6/9/2010	Peeper 4	7,30	21,2	491,22	20,4	23,56	25,0	6,40	21,1
24/09/2010	Superfície	7,39	25,4	353,37	25,9	13,87	26,9	5,55	26,9
24/09/2010	Peeper 1	7,49	26,1	339,09	26,3	28,01	28,3	6,03	28,3
24/09/2010	Peeper 2	7,54	25,9	330,30	26,0	26,02	27,6	6,30	27,6
24/09/2010	Peeper 3	6,89	26,1	222,30	26,0	27,71	28,0	5,64	28,0
24/09/2010	Peeper 4	6,88	25,9	333,37	25,9	27,61	27,5	5,99	27,5
25/10/2010	Superfície	7,44	25,9	314,37	25,9	16,72	25,9	5,02	23,2
25/10/2010	Peeper 1	7,53	28,4	320,22	30,4	26,58	30,4	3,43	30,9
25/10/2010	Peeper 2	7,50	28,6	313,48	28,6	26,25	30,6	2,89	29,6
25/10/2010	Peeper 3	6,91	27,8	192,04	27,8	25,50	30,0	1,86	29,8
25/10/2010	Peeper 4	6,92	27,4	152,32	27,4	25,95	29,7	2,42	27,4
10/11/2010	Superfície	7,53	23,3	278,19	23,3	17,03	22,8	5,00	24,1
10/11/2010	Peeper 2	7,23	23,8	264,84	23,8	25,77	21,1	4,73	24,6
10/11/2010	Peeper 3	6,90	24,1	230,63	24,1	27,76	24,9	4,36	24,8
10/11/2010	Peeper 4	6,83	23,9	194,77	23,9	27,73	21,2	4,17	24,4

Tabela 12: Concentrações de NaCl, salinidade e total de sólidos dissolvidos (TDS) obtidos em todas as amostras coletadas durante este trabalho.

Data da coleta	Amostra	NaCl [%]	T [°C]	Salinidade [g L ⁻¹]	T [°C]	TDS [g L ⁻¹]	T [°C]
6/9/2010	Peeper 2	37,0	21,0	13,4	24,5	9,95	21,0
6/9/2010	Peeper 3	41,9	20,1	14,0	24,7	11,26	20,1
6/9/2010	Peeper 4	57,0	20,0	13,9	25,0	15,10	20,0
24/09/2010	Superfície	26,0	21,1	7,2	26,9	7,13	21,1
24/09/2010	Peeper 1	60,7	20,4	16,0	28,3	16,10	20,2
24/09/2010	Peeper 2	55,8	20,1	15,0	27,6	14,82	19,9
24/09/2010	Peeper 3	52,3	20,0	15,5	28,0	13,91	20,0
24/09/2010	Peeper 4	61,6	20,2	15,7	27,5	16,30	20,0
25/10/2010	Superfície	31,6	20,1	9,2	25,9	8,57	20,2
25/10/2010	Peeper 1	57,1	20,0	14,4	30,4	15,10	19,9
25/10/2010	Peeper 2	56,1	19,9	14,3	30,6	14,94	19,9
25/10/2010	Peeper 3	54,8	20,0	13,8	30,0	14,57	19,9
25/10/2010	Peeper 4	55,7	20,9	13,8	29,7	14,86	20,8
10/11/2010	Superfície	31,7	22,8	10,5	22,8	8,52	22,8
10/11/2010	Peeper 2	46,6	21,2	16,6	21,1	12,87	21,2
10/11/2010	Peeper 3	52,7	24,9	16,6	24,9	13,86	24,9
10/11/2010	Peeper 4	52,7	21,0	18,0	21,2	13,90	21,0

Inicialmente, nas duas primeiras campanhas de amostragem (dias 06/09/2010 e 24/09/2010), os parâmetros físico-químicos foram obtidos em laboratório, e apresentaram resultados dúbios (ou incompreensivos), embora estejam nas Tabelas 11 e 12 para registro. Nas coletas posteriores (dias 25/10/2010 e 10/11/2010) todos os equipamentos foram levados ao campo e os parâmetros medidos *in situ*, mostrando resultados aparentemente mais didáticos. As figuras 12 e 13 mostram que há uma clara queda do pH em direção ao interior do mangue. Essa tendência é justificada pela presença dos ácidos húmicos derivados da decomposição da matéria orgânica proveniente da vegetação.

Varição do pH nas amostras coletadas em 25/10/2010

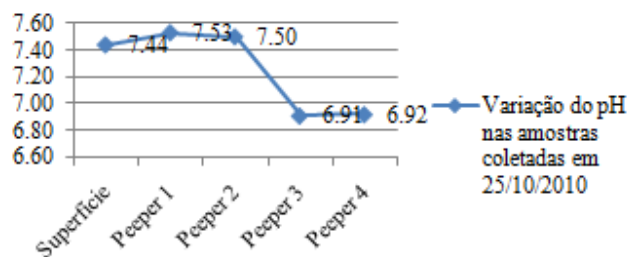


Figura 12: Varição do pH nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição do pH nas amostras coletadas em 10/11/2010

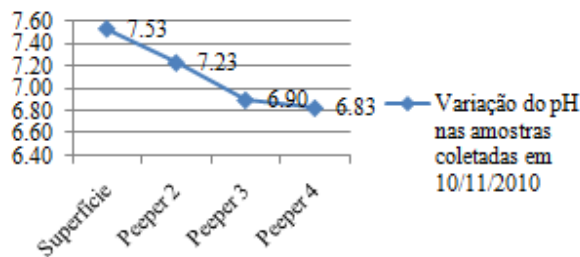


Figura 13: Varição do pH nas amostras coletadas em 10/11/2010.

As figuras 14 e 15 mostram que também ocorre uma tendência de queda do Eh em direção ao interior do mangue.

Varição do Eh nas amostras coletadas em 25/10/2010

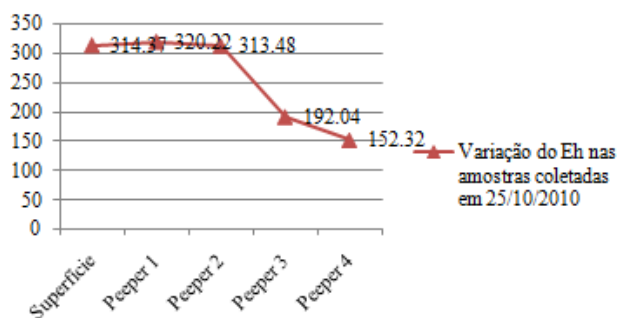


Figura 14: Varição do Eh nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição do Eh nas amostras coletadas em 10/11/2010

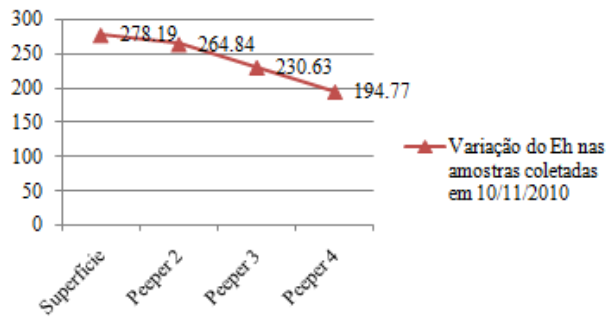


Figura 15: Varição do Eh nas amostras coletadas em 10/11/2010.

Em relação ao oxigênio dissolvido (figuras 16 e 17), os maiores valores estão nas águas superficiais devido à movimentação pelo regime de marés e tempestades. Os “peepers” 1 e 2 apresentam valores intermediários de oxigênio dissolvido e os “peepers” 3 e 4 possuem os valores mais baixos registrados. Essa dinâmica no interior do mangue deve-se à baixa taxa de aeração dos sedimentos devido à saturação por água. Os microorganismos degradam a matéria orgânica e consome rapidamente o oxigênio presente nos sedimentos, deixando o ambiente pobre em oxigênio dissolvido.

Varição do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 25/10/2010

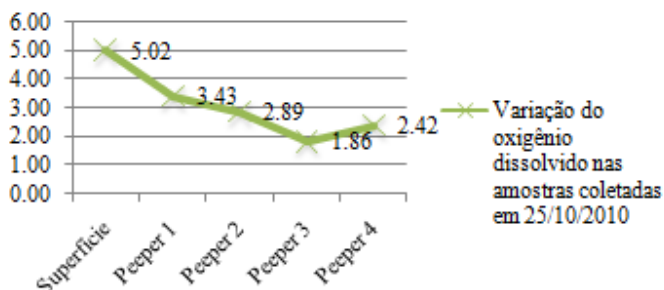


Figura 16: Variação do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 10/11/2010

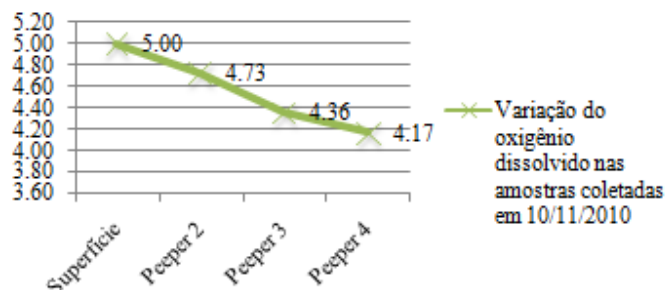


Figura 17: Variação do oxigênio dissolvido nas amostras coletadas em 10/11/2010.

As figuras de salinidade e condutividade elétrica (figuras 18, 19, 20 e 21) estão correlacionáveis: as amostras superficiais apresentam baixas salinidades e baixas condutividades elétricas. As amostras de água intersticial têm um incremento tanto na condutividade elétrica quanto na salinidade, e não apresentam grandes variações nos subambientes estudados.

Varição da salinidade nas amostras coletadas em 25/10/2010

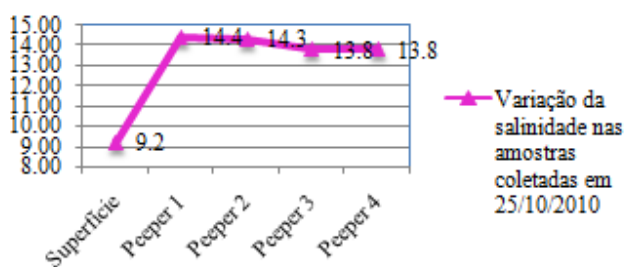


Figura 18: Variação da salinidade nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição da salinidade nas amostras coletadas em 10/11/2010

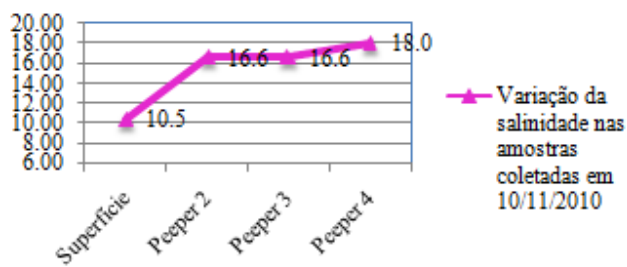


Figura 19: Variação da salinidade nas amostras coletadas em 10/11/2010.

Varição da condutividade nas amostras coletadas em 25/10/2010

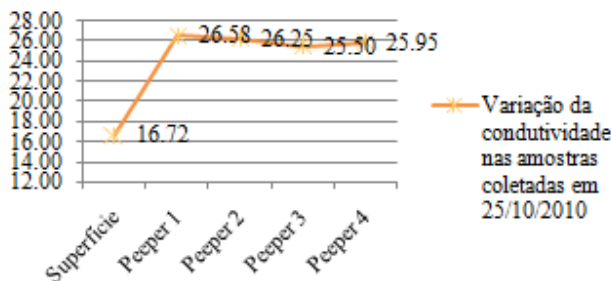


Figura 20: Variação da condutividade elétrica nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição da condutividade nas amostras coletadas em 10/11/2010

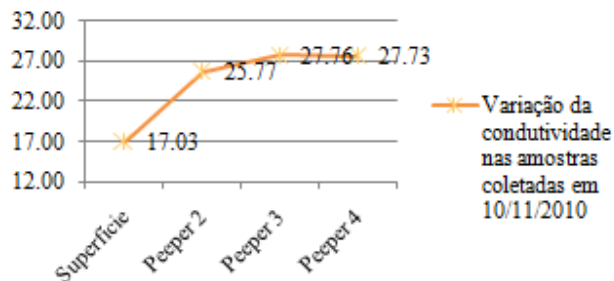


Figura 21: Variação da condutividade elétrica nas amostras coletadas em 10/11/2010.

De acordo com a resolução do CONAMA, nº 357, de março de 2005, que dispõe sobre o enquadramento de corpos de água superficiais, as amostras coletadas no presente estudo são classificadas como salobras, pois apresentam salinidades entre $9,2 \text{ g L}^{-1}$ e $18,0 \text{ g L}^{-1}$. Esse resultado deve-se à mistura da água doce proveniente dos rios com a água salina vinda do oceano, caracterizando o ambiente estuarino.

As águas superficiais apresentam baixas porcentagens de NaCl (em torno de 31%). Entre as coletas, houve uma significativa variação destes parâmetros nas águas intersticiais, ocasionada possivelmente pela variação das marés (figuras 22 e 23). O total de sólidos dissolvidos (TDS) acompanhou as variações na porcentagem de NaCl (figuras 24 e 25).

Varição do NaCl nas amostras coletadas em 25/10/2010

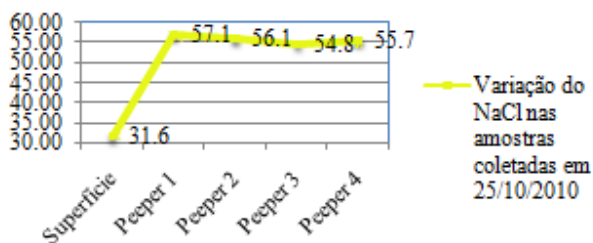


Figura 22: Variação do NaCl nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição do NaCl nas amostras coletadas em 10/11/2010

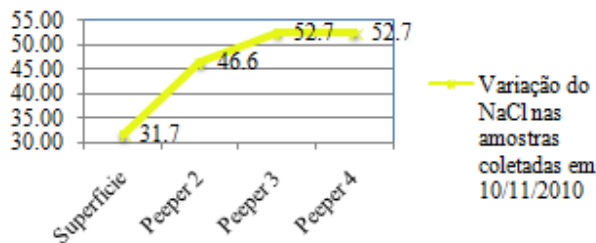


Figura 23: Variação do NaCl nas amostras coletadas em 10/11/2010.

Varição do TDS nas amostras coletadas em 25/10/2010

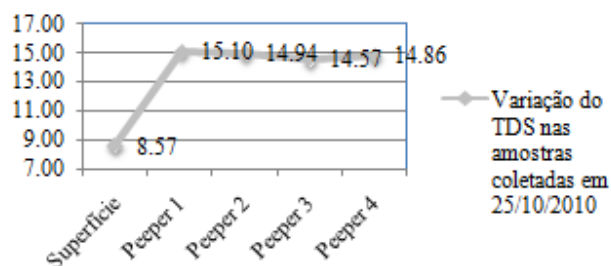


Figura 24: Variação do TDS nas amostras coletadas em 25/10/2010.

Varição do TDS nas amostras coletadas em 10/11/2010

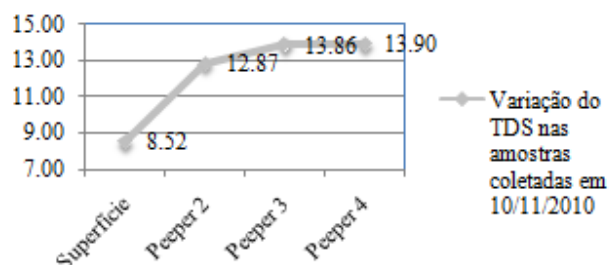


Figura 25: Variação do TDS nas amostras coletadas em 10/11/2010.

5.5. Cátions e Ânions em Água (Cromatografia de Íons)

O resultado da cromatografia de íons (tabelas 13 e 14) permitiu a visualização dos principais cátions e ânions presentes no ambiente estuarino. A dinâmica e os mecanismos de marés, com o deslocamento da cunha salina diariamente, permitem que os principais íons dissolvidos na água do mar (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-}) também estejam presentes nas águas estuarinas.

As maiores concentrações de íons foram $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Li}^+$. Formas oxidadas de nitrogênio (NO_2^{2-} e NO_3^-) não foram detectadas nas amostras de águas intersticiais, nas quais o nitrogênio se encontrava na forma reduzida (NH_4^+). O íon PO_4^{3-} foi raramente detectado apenas em amostras de águas intersticiais, enquanto NO_3^- foi detectado nas águas de superfície, as quais apresentaram baixas concentrações de NH_4^+ (tabelas 13 e 14). Em geral, as águas superficiais apresentaram menores concentrações de íons (exceto NO_3^-) do que as águas presentes no interior dos “peepers”, como resultado da maior influência de águas continentais que circulam com mais frequência com o movimento das marés.

As concentrações de NH_4^+ (26 a 65 mg L^{-1}) e F^- (0,39 a 1,68 mg L^{-1}) do presente trabalho podem ser consideradas levemente altas e isso deve ser reflexo de atividades ligadas à indústria de fertilizantes posicionadas à montante da área de estudo (o flúor é um elemento conservativo na água do mar com média de 1,3 mg L^{-1} nos oceanos e 0,003 mg L^{-1} nos rios – Faure, 1998). Os

valores de amônio e flúor do presente estudo estão dentro da mesma ordem de grandeza encontrada em águas intersticiais contaminadas do Rio Morrão (NH_4^+ entre 36 e 89 mg L^{-1}) e F^- (0,9 a 7,2 mg L^{-1}) – Gonçalves (2009). Concentração de 79,4 mg L^{-1} de NH_4^+ foram encontradas em um estuário no SE da Índia e atribuídas à contaminação por fertilizantes (Rajkumar *et al.*, 2008).

Tabela 13: Concentrações (mg L^{-1}) de cátions em amostras de água do Rio Cubatão.

Data de coleta	Amostra	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
6/9/2010	Peeper 2	n.a.	3531	39	111	399	114
6/9/2010	Peeper 3	0,037	6097	46	209	651	190
6/9/2010	Peeper 4	0,058	6273	48	220	662	190
24/9/2010	Superfície	0,185	2670	26	89	288	88
24/9/2010	Peeper 1	n.a.	6938	60	222	756	218
24/9/2010	Peeper 2	0,060	6177	54	203	673	193
24/9/2010	Peeper 3	0,149	6675	53	223	715	208
24/9/2010	Peeper 4	0,113	6658	53	227	706	201
25/10/10	Peeper 1	0,015	6308	55	208	692	200
25/10/10	Peeper 2	0,003	5869	50	199	647	182
25/10/10	Peeper 3	0,006	5740	45	200	637	181
25/10/10	Peeper 4	0,003	6050	48	210	541	184
25/10/10	Superfície	0,011	3127	29	106	344	102
10/11/10	Peeper 2	0,99	5200	65	194	604	172
10/11/10	Peeper 3	0,79	5429	63	187	627	177
10/11/10	Peeper 4	<0,004	5430	<0,020	190	629	174
10/11/10	Superfície	<0,004	3198	31	113	365	106
L.D.		0,004	0,020	0,020	0,050	0,030	0,050

Tabela 14: Concentrações de ânions (mg L^{-1}) em amostras de água do Rio Cubatão.

Data de coleta	Amostra	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
6/9/2010	Peeper 2	1,19	6645	<0,005	750	19,22	<0,003	2,59
6/9/2010	Peeper 3	0,68	10079	<0,005	1374	29,75	<0,003	<0,015
6/9/2010	Peeper 4	0,52	11587	<0,005	1586	34,22	<0,003	<0,015
24/9/2010	Superfície	0,47	4805	<0,005	672	13,94	0,44	<0,015
24/9/2010	Peeper 1	1,68	12560	<0,005	1118	38,03	<0,003	3,99
24/9/2010	Peeper 2	1,47	11380	<0,005	1475	33,34	<0,003	2,49
24/9/2010	Peeper 3	0,81	12058	<0,005	1644	36,42	<0,003	<0,015
24/9/2010	Peeper 4	0,78	12159	<0,005	1653	37,01	<0,003	<0,015
25/10/10	Peeper 1	1,66	10822	<0,005	1095	31,75	<0,003	0,13
25/10/10	Peeper 2	1,04	10185	<0,005	1297	29,59	<0,003	2,25
25/10/10	Peeper 3	0,58	9975	<0,005	1366	29,01	<0,003	<0,015
25/10/10	Peeper 4	0,83	10612	<0,005	1423	30,99	<0,003	<0,015
25/10/10	Superfície	0,39	4934	<0,005	690	13,28	<0,003	<0,015
10/11/10	Peeper 2	1,47	9626	<0,005	1236	<0,005	<0,003	<0,015
10/11/10	Peeper 3	1,16	10169	<0,005	1352	5,3	<0,003	<0,015
10/11/10	Peeper 4	1,26	10131	<0,005	1342	<0,005	<0,003	<0,015
10/11/10	Superfície	0,52	5907	<0,005	825	<0,005	0,35	<0,015
L.D.		0,001	0,015	0,005	0,010	0,005	0,003	0,015

5.6. Metais em Água (ICP-MS)

As concentrações dos elementos químicos analisados na água intersticial e na água superficial (determinadas via ICP-MS) estão tabeladas no Anexo B. As amostras analisadas apresentaram concentrações de elementos terras raras (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) abaixo ou muito próximos do limite de detecção do aparelho (na ordem de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$). Dentre os terras raras, algumas amostras apresentaram concentrações mensuráveis dos elementos mais leves, como La ($0,01$ a $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$), Ce ($0,01$ a $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$) e Nd ($0,01$ a $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$).

Outros elementos com concentrações mensuráveis nas amostras de água analisadas foram V ($0,07$ – $2,36 \mu\text{g L}^{-1}$), Fe ($5,84$ – $7119 \mu\text{g L}^{-1}$), Mn ($1,46$ – $429 \mu\text{g L}^{-1}$), Co ($0,01$ – $1,20 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($<0,07$ – $1,46 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($<0,1$ – $2,08 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn ($<0,3$ – $62,38 \mu\text{g L}^{-1}$), Y ($<0,01$ – $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$), Mo ($1,09$ – $4,91 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($<0,004$ – $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$), Zr ($<0,002$ – $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$), W ($0,01$ – $4,59 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($<0,02$ – $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$), Bi ($<0,01$ – $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$) e U ($0,16$ – $4,81 \mu\text{g L}^{-1}$). Comparando-se águas de superfície e intersticiais concentrações superiores apenas de V foram encontradas nas amostras de águas de superfície, enquanto nas amostras de águas intersticiais foram encontrados

valores superiores de Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Mo, Cd, La, Ce, Nd (“peeper” 4), Cu, Y (“peeper” 3), W (“peeper” 2), Zr, Pb, Bi, U (“peeper” 1). Isso deve ser consequência do maior tempo de contato (tempo de residência) entre as águas intersticiais e os sedimentos ricos em metais.

Alguns aspectos relativos à concentração de metais nas águas deste estudo e os fatores físico-químicos do meio são apresentados a seguir.

A Figura 26 mostra o comportamento do ferro nas amostras de águas analisadas. É notável que os maiores picos estão relacionados ao “peeper” 4, local caracterizado pelos valores baixos de pH, Eh e oxigênio dissolvido. As águas superficiais, com valores de pH próximos da neutralidade, Eh mais elevados e mais ricos em oxigênio apresentam uma drástica redução na concentração de ferro. Efeito diluição iminente, provocado por misturas diárias de águas oceânicas e continentais (dinâmica das marés), também deve ser importante neste aspecto (válido para qualquer metal apresentado abaixo).

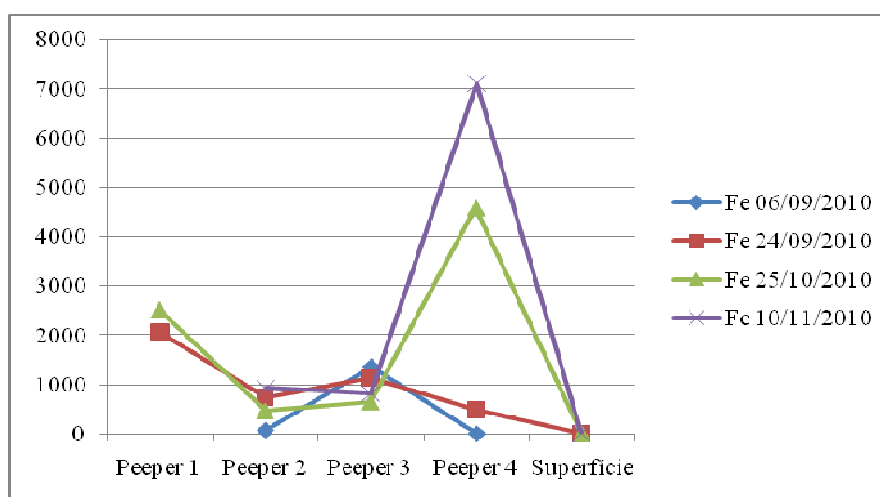


Figura 26: Concentração de Fe [$\mu\text{g L}^{-1}$] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

A Figura 27 evidencia uma tendência do cobalto em aumentar sua concentração em direção à região de mangue. O pH levemente ácido, menores valores de Eh e baixas concentrações de oxigênio dissolvido favorecem sua presença nas águas intersticiais.

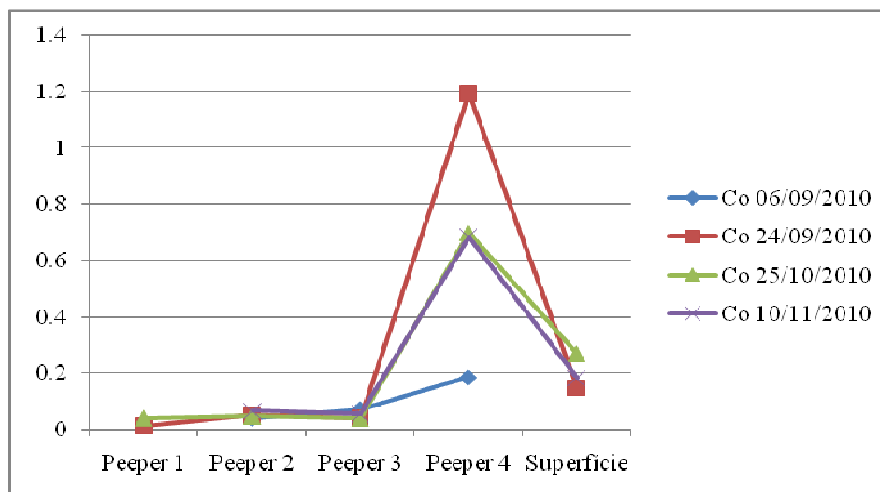


Figura 27: Concentração de Co [$\mu\text{g L}^{-1}$] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

O zircônio é um elemento químico de difícil mobilização em ambientes sedimentares. Porém, de acordo com a Figura 28, as baixíssimas concentrações de zircônio também apresentam relações com os subambientes de estudo: o zircônio apresenta maiores concentrações nas águas do “peeper” 1, local onde o pH é próximo da neutralidade, o Eh é mais alto e há maiores concentrações de oxigênio dissolvido.

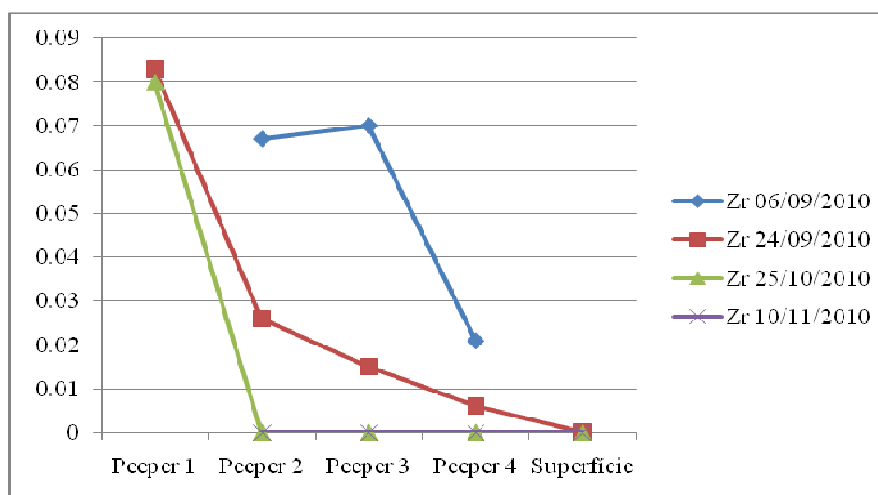


Figura 28: Concentração de Zr [$\mu\text{g L}^{-1}$] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

De acordo com a Figura 29, o molibdênio também se apresenta mais concentrado nas águas do interior do mangue (“peeper” 4). Nota-se que ocorre uma diminuição na concentração de Mo nas águas intersticiais do “peeper” 3. Esse fato deve-se ao incremento no teor de matéria orgânica identificado neste ponto de amostragem. Provavelmente a matéria orgânica é um fator determinante na imobilização deste elemento nos sedimentos.

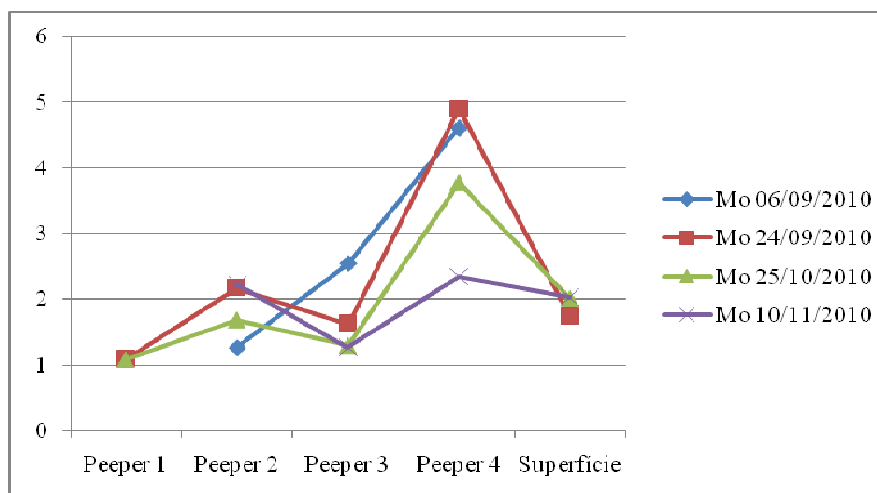


Figura 29: Concentração de Mo [µg L⁻¹] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

O tungstênio é fortemente imobilizado nos sedimentos nas localidades dos “peepers” 3 e 4 (Figura 30), em decorrência dos valores de pH levemente ácidos, maiores teores de matéria orgânica e menor granulometria dos sedimentos ao redor dos amostradores.

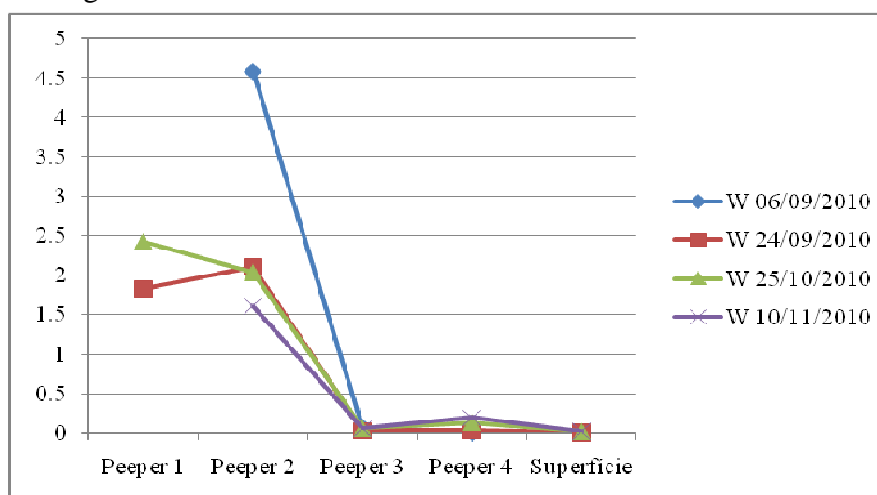


Figura 30: Concentração de W [µg L⁻¹] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

O urânio apresentou uma forte tendência de se concentrar nos sedimentos com maiores teores de matéria orgânica. Esse fato é mostrado na Figura 31, na qual as águas intersticiais dos “peepers” 3 e 4 apresentam concentrações menores de urânio do que os “peepers” 1 e 2.

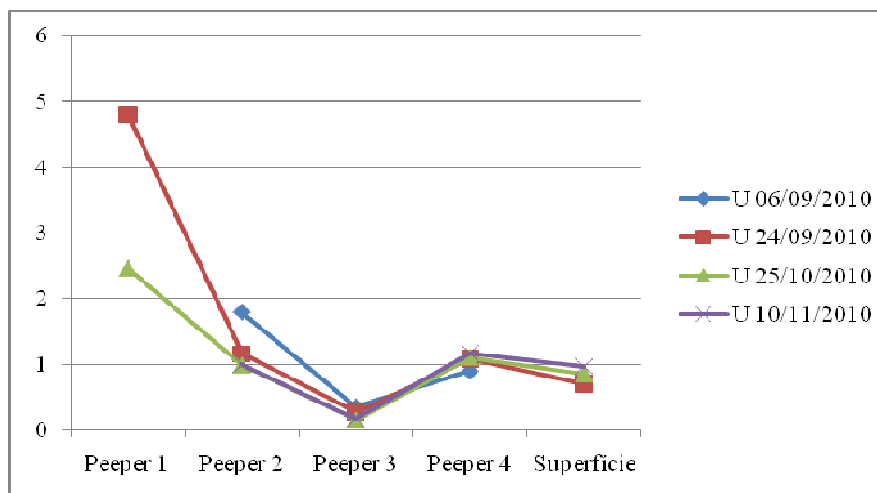


Figura 31: Concentração de U [$\mu\text{g L}^{-1}$] versus Pontos Amostrados. Cada curva representa uma campanha de amostragem.

Os demais elementos químicos analisados por meio do ICP-MS não apresentaram correlações claras com os parâmetros físico-químicos, teor de matéria orgânica e granulometria dos sedimentos.

Os níveis de metais encontrados nas amostras de água do Rio Cubatão no presente estudo apresentam magnitudes semelhantes aquelas apresentadas no Rio Morrão (Gonçalves, 2009), do mesmo sistema estuarino, apenas com respeito ao Fe e Mn. Outros elementos avaliados por Gonçalves (2009), tais como Ni e Zn, apresentaram ordem muito superior no Rio Morrão, o qual representa o cenário com maior impacto industrial de todo o sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Os metais com concentrações mensuráveis nas amostras de água deste estudo (V, Fe, La, Ce, Nd, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Cd, Zr, W, Pb, Bi e U) estão sendo detectados em amostras de músculo e fígado de peixes carnívoros da região do Rio Cubatão (Luiz-Silva, inédito). Embora os dados sejam preliminares com relação aos níveis tolerados pela legislação brasileira, eles corroboram a importância da água, e o seu conteúdo metálico, como veículo condutor de metais para a biota aquática.

6. CONCLUSÃO

O estudo de caso do Rio Cubatão mostrou que existem dois subambientes característicos na configuração de “peepers” proposta: o primeiro localiza-se nas proximidades do canal do Rio Cubatão, possuindo como principais características pH levemente alcalino (entre 7,23 e 7,53), Eh variando entre 264 e 320 e oxigênio dissolvido entre 2,89 e 4,73 mg L⁻¹. Nesse subambiente a granulometria dos sedimentos é predominantemente arenosa, porém com incremento na fração fina do “peeper” 1 para o “peeper” 2. O teor de matéria orgânica não apresenta valores elevados, com 5,06% em média para o “peeper” 1 e 6,29% em média para o “peeper” 2. De acordo com as análises dos elementos presentes nos sedimentos, esse subambiente não é propício a acumulação de contaminantes, pois apresentou baixas concentrações de elementos-traço.

O segundo subambiente está inserido no interior do mangue. Apresenta como principais atributos pH levemente ácido (variando de 6,83 a 6,92) decorrente da formação de ácidos húmicos, o Eh decresce e o oxigênio dissolvido apresenta valores baixos (entre 1,86 e 4,46 mg L⁻¹) devido à saturação por água e presença de microorganismos que degradam a matéria orgânica. Observa-se que na região do “peeper” 3, há um incremento substancial no teor de matéria orgânica, chegando em níveis de 10,62%. Neste subambiente ocorre uma diminuição na proporção da fração areia e um incremento na fração fina (silte e argila). Os sedimentos ao redor do “peeper” 3 possuem 6,96% de argila enquanto o “peeper” 4 exibe 9,22% de argila. Neste subambiente ocorrem as maiores concentrações de elementos-traço nos sedimentos. Os elementos que apresentaram fatores de enriquecimento mais elevados foram Ni, U, Th, Sn, Zn, Cd, Hg, Cu (FE médio entre 1,6 e 2,5) e alguns elementos terras raras leves (Sm, La, Ce, Nd, Pr; FE médio entre 1,8 e 2,2) e pesados (Tb, Dy, Gd; FE médio entre 1,7 e 2,0). Baixos fatores de enriquecimento foram encontrados para Mo, Nb, Sc, Mn, V, Ga, Fe, Hf, Ta, Bi, Y, Zr, W, Pb (FE médio entre 0,5 e 1,5 = média de todos os “peepers”) e alguns elementos terras raras pesados (Tm, Lu, Yb, Er, Ho, Eu; FE médio entre 1,1 e 1,5). Apesar de haverem concentrações anômalas de alguns elementos, os níveis de elementos químicos nos sedimentos do Rio Cubatão apresentados neste estudo são inferiores aqueles documentados nos sedimentos do Rio Morrão.

A cromatografia de íons revelou que as maiores concentrações de íons foram Cl⁻ > Na⁺ > SO₄²⁻ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Br⁻ > F⁻ > Li⁺. As concentrações de NH₄⁺ (26 a 65 mg L⁻¹) e F⁻ (0,39 a 1,68 mg L⁻¹) deste estudo podem ser consideradas levemente altas. Possivelmente esse

resultado deve-se à atividades relacionadas à indústria de fertilizantes posicionadas à montante da área de estudo.

A análise de águas via ICP-MS mostrou que os elementos Fe, Co, Zr, Mo, W e U apresentaram correlações com os parâmetros físico-químicos, teor de matéria orgânica e granulometria. O urânio, tungstênio e zircônio apresentaram maiores concentrações nas amostras intersticiais dos “peepers” 1 e 2, havendo uma drástica diminuição nos “peepers” 3 e 4, decorrente de maiores teores de matéria orgânica nos sedimentos e granulometria mais fina que proporciona maior retenção dos elementos. O ferro, cobalto e molibdênio apresentaram maiores picos de concentração nas proximidades do “peeper” 4 (interior do mangue), onde ocorrem os valores mais baixos de pH, Eh e oxigênio dissolvido.

Os elementos V, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Nb, Cd, Sn, Hf, Ta, Pb, Bi e Th não apresentaram claras relações com os parâmetros físico-químicos, teor de matéria orgânica e granulometria. Esse fato deve-se à complexidade de fatores atuantes no ambiente estuarino. Possivelmente o mecanismo de marés e tempestades (não contemplados neste estudo) podem ser fatores determinantes para o entendimento da mobilização destes elementos para a água.

Apesar serem presentes em concentrações apreciáveis nos sedimentos, os elementos terras raras (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) ficaram com valores abaixo ou muito próximos do limite de detecção do aparelho (na ordem de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$).

As amostras de água do Rio Cubatão apresentam apenas concentrações de Fe e Mn comparáveis ao Rio Morrão (cenário mais impactado do sistema estuarino Santos-Cubatão). Os outros elementos apresentam ordens de grandeza inferiores no Rio Cubatão. Apesar disso, a transferência de elementos-traço para a água ainda pode ser constituir fator de risco à biota aquática.

7. REFERÊNCIAS

Alfonso, C. M. 2006. **A Paisagem da Baixada Santista: Urbanização, Transformação e Conservação**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

Almeida, F. F. M. & Carneiro, C. D. R. 1998. **Origem e Evolução da Serra do Mar**. Revista Brasileira de Geociências, v. 28, n° 2, p. 135-150.

Boden, A. B. S. 2010. **Geoquímica de Sedimentos de Fundo e Parâmetros Físico-químicos da Bacia do rio Morrão, Região do estuário de Cubatão: Implicações Sobre Contaminação Industrial**. Campinas: Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 62 p.

Enzweiler J. & Duarte, M. A. I. 2007. **Geoquímica Analítica**. In: Prospecção Geoquímica – Depósitos de Minerais Metálicos, Não Metálicos, Óleo e Gás. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 780 pp.

Faure, G. 1998. **Principles and Applications of Geochemistry – A Comprehensive Textbook for Geology Students**. New Jersey: Prentice-Hall, 2 ed., 600 pp.

Gomes, C. B. (coord.). 1984. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 218 pp.

Gonçalves, W. F. L. 2009. **Sazonalidade Geoquímica em Águas Intersticiais Superficiais e Sedimentos Estuarinos de Cubatão (SP), Impactados por Atividades Industriais**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Tese de mestrado, 40 pp.

Gutberlet, J. 1996. **Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 244 pp.

Heiri, O, A. F. *et al.* 2001. **Loss on Ignition as a Method for Estimating Organic and Carbonate Content in Sediments: Reproducibility and Comparability of Results**. Journal of Paleolimnology, v. 25, p.101-110.

Hortellani, M. A. & Jorge E. S. 2008. **Avaliação da Contaminação por Elementos Metálicos dos Sedimentos do Estuário Santos-São Vicente**. Química Nova, v. 31, n° 1, p. 10-19.

Hypolito, R. *et al.* 2005. **Comportamento de Espécies de Mercúrio no Sistema Sedimento-Água do Mangue no Município de Cubatão-SP**. São Paulo: Águas Subterrâneas, v. 19, n° 1, p. 15-24.

Luiz-Silva, W. *et al.* 2006. **Variabilidade Espacial e Sazonal da Concentração de Elementos-Traço em Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)**. Química Nova, v. 29, n° 2, p. 256-263.

Luiz-Silva, W. *et al.* 2008. **Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System-Brazil.** Journal of Brazilian Chemical Society, v. 19, n° 8, p. 1490-1500.

Magnoli, D & Araujo, R. 2001. **Geografia: Paisagem e Território: Geral e Brasil.** São Paulo: Editora Moderna, 3 ed., 432 pp.

Matamet, F. R. M. 2007. **Biodisponibilidade de Mercúrio e Outros Metais-Traço em Sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino Santos-Cubatão (SP).** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Tese de mestrado, 50 pp.

Miranda, L. B. *et al.* 2002. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 424 pp.

Morais, S. M. 1999. **Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Integração Geológica da Folha Santos (Escala 1:250.000, SF-23-Y-D, Estado de São Paulo).** São Paulo: CPRM, 26 pp.

Nascimento, S. C. 2007. **Comportamento de Íons e sua Associação a Resíduos de Indústria Siderúrgica em Manguezal do Sistema Estuarino de Santos-Cubatão/SP.** São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo, Instituto de Geociências. Tese de doutorado, 112 pp.

Nizoli, E. C. & Luiz-Silva, W. 2009. **O Papel dos Sulfetos Volatilizados por Acidificação no Controle de Potencial de Biodisponibilidade de Metais em Sedimentos Contaminados em um Estuário Tropical, no Sudeste do Brasil.** Química Nova, v. 32, n° 2, p. 365-372.

Nordstrom D.K. & Wilde F.D. 1998. **Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method).** U.S. Geological Survey, TWRI, book 9, 20 p.

Oliveira, M. L. J & Vidal-Torrado, P. 2007. **Mercúrio Total em Solos de Manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo.** Química Nova, v. 30, n° 3, p. 519-524.

Prefeitura Municipal de Cubatão. Disponível em: <
http://www.cubatao.sp.gov.br/publico/index.php?option=com_content&view=article&id=32&Itemid=24>, acessado em julho de 2010.

Padial, P.R. 2008. **Qualidade, Heterogeneidade Espacial e Biodisponibilidade de Metais no Sedimento de um Reservatório Tropical Urbano Eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP).** São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências. Tese de mestrado, 109 pp.

Pritchard, W. D. 1967. **What is an Estuary: Physical Viewpoint**. Washington, D.C.: American Association for the Advancement of Science, n° 83, p. 3-5.

Rajkumar, A. N. *et al.* 2008. **Methane and Nitrous Oxide Fluxes in the Polluted Adyar River and Estuary, SE India**. Marine Pollution Bulletin, v. 56, 12 ed., p. 2043-2051.

Ribeiro, A. P. 2002. **Determinação de Elementos-traço e Outros Elementos de Interesse em Sedimentos Lacustres da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, São Paulo, por Ativação Neutrônica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Tese de mestrado, 85 pp.

Siegel, F. R. 2002. **Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals**. Germany: Springer, 218 pp.

Siqueira, G. W. *et al.* 2004. **Evolução do Impacto Ambiental Causado por Matéria Orgânica, Mercúrio e Arsênio nos Sedimentos de Fundo do Sistema Estuarino de Santos**. Geochemistry Brasil, v.18, n° 2, p. 54-63.

Siqueira, G. W. *et al.* 2005. **Distribuição do Mercúrio em Sedimentos de Fundo do Estuário de Santos SP/Brasil**. Ouro Preto: Revista Escola de Minas, v. 58, n° 4, p. 309-316.

Suguio, K. 2003. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 398 pp.

Taylor, S. R. & McLennan, S. M. 1985. **The Continental Crust: its Composition and Evolution**. Blackwell: Oxford, 312 pp.

Teixeira, W. *et al.* (ed.). 2000. **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos: São Paulo, 577 pp.

Virga, R. H. P. *et al.* 2007. **Avaliação de Contaminação por Metais Pesados em Amostras de Siris Azuis**. Campinas: Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, n° 4, p. 779-785.

Zhu, Y. *et al.* 2005. **Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration**. Japão: Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 78, n° 1, p. 107-115.

8. ANEXOS

ANEXO A - FOTOS



Foto 1: Espécies vegetais encontradas no local de coleta são adaptadas ao ambiente de mangue.



Foto 2: Na área de estudo, guarás e pescador ao fundo. O mangue fornece alimento para as aves e torna-se fonte de renda para os pescadores de Cubatão.

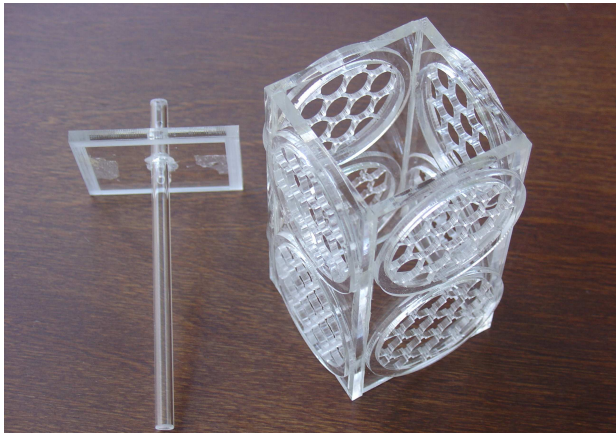


Foto 3: Amostrador tipo "peeper". Orifícios na peça de acrílico foram recobertos por membrana com 0,22 micra de poro, permitindo a difusão dos elementos químicos.



Foto 4: Exemplo de um "peeper" recoberto por tela de nylon.



Foto 5: Amostrador tipo “peeper” enterrado no sedimento do mangue. Apenas os canos ficam acessíveis para a realização da coleta da água intersticial.



Foto 6: Amostras de água foram filtradas em campo, por membrana de acetato de celulose Millipore, com poros da ordem de abertura de 0,22 μm .

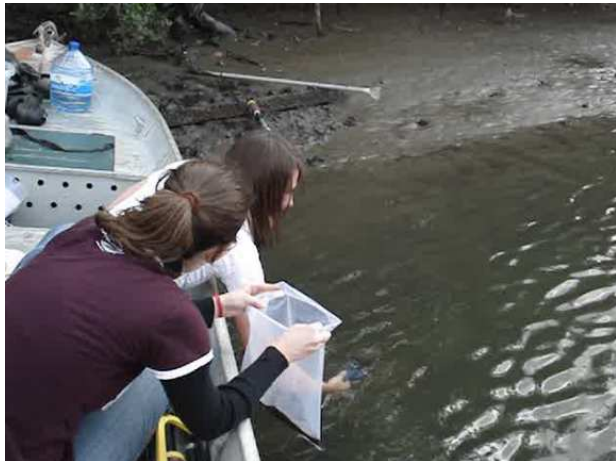


Foto 7: Coleta dos sedimentos ao redor dos “peepers” em agosto de 2010.



Foto 8: Agitador mecânico utilizado na preparação das amostras para granulometria.



Foto 9: Peneiras de 2,0 mm, 1,0 mm e 0,5 mm, empregadas para retenção de grandes partículas.

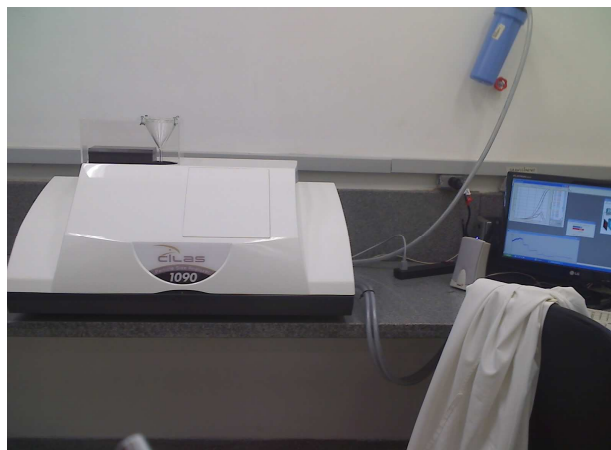


Foto 10: Difrator granulométrico a laser Cilas 1090 – Particle Size Analyzer.

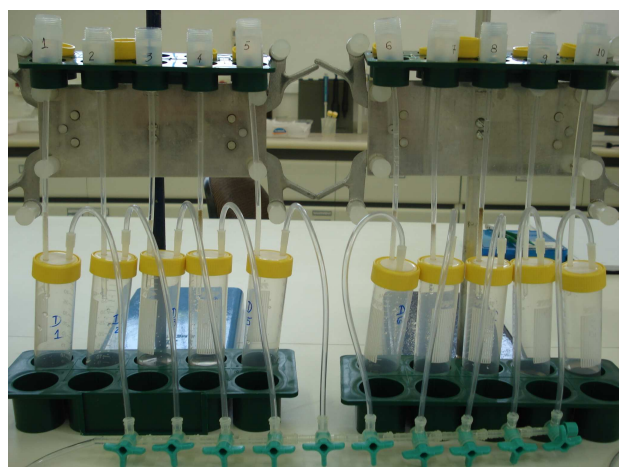


Foto 11: Sistema de microcolunas contendo resina cuja finalidade é concentrar e extrair os elementos-traço que serão analisados via ICP-MS.

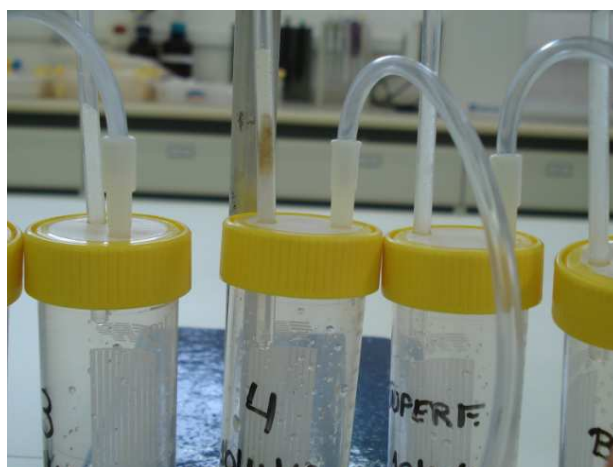


Foto 12: Com a passagem do ácido nítrico, os elementos-traço vão descendo pela resina, como é observado nesta foto no tubo 4.

**ANEXO B – ANÁLISE POR ICP-MS DAS ÁGUAS INTERSTICIAIS E
SUPERFICIAIS DO RIO CUBATÃO-SP**

Elemento	Unidade	Peeper 2		Peeper 3		Peeper 4		Peeper 1		Peeper 2		Peeper 3		Peeper 4	
		Coleta: 6/9/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 6/9/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 6/9/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 6/9/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10	Coleta: 24/09/10 Análise: 22/11/10
45Sc	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
51V	ppb	0.61	0.16	0.16	0.44	0.44	0.33	0.33	0.43	0.43	0.77	0.77	0.77	0.77	0.20
54Fe	ppb	80.9	1367	1367	14.7	14.7	2066	2066	737	737	1137	1137	1137	1137	496
55Mn	ppb	242	294	294	55.4	55.4	355	355	350	350	355	355	355	355	321
59Co	ppb	0.04	0.07	0.07	0.19	0.19	0.01	0.01	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	1.20
60Ni	ppb	0.14	0.83	0.83	1.46	1.46	<0,07	<0,07	0.10	0.10	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	1.14
65Cu	ppb	<0,1	1.66	1.66	0.22	0.22	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
66Zn	ppb	1.58	43.6	43.6	62.4	62.4	0.67	0.67	<0,3	<0,3	2.93	2.93	2.93	2.93	11.7
71Ga	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
89Y	ppb	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	<0,01	<0,01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01
90Zr	ppb	0.07	0.07	0.07	0.02	0.02	0.08	0.08	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
93Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
98Mo	ppb	1.27	2.55	2.55	4.61	4.61	1.09	1.09	2.17	2.17	1.62	1.62	1.62	1.62	4.91
114Cd	ppb	<0,004	0.08	0.08	0.03	0.03	0.00	0.00	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0.02
118Sn	ppb	<0,01	0.05	0.05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
139La	ppb	<0,01	0.10	0.10	0.13	0.13	<0,01	<0,01	0.01	0.01	0.07	0.07	0.07	0.07	0.02
140Ce	ppb	0.02	0.18	0.18	0.25	0.25	<0,01	<0,01	0.03	0.03	0.11	0.11	0.11	0.11	0.03
141Pr	ppb	<0,01	0.02	0.02	0.03	0.03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0,01
143Nd	ppb	0.01	0.08	0.08	0.10	0.10	<0,01	<0,01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01
147Sm	ppb	<0,01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
151Eu	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
157Gd	ppb	<0,01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
159Tb	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
160Gd	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
163Dy	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
165Ho	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
166Er	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
169Tm	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
172Yb	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
175Lu	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
180Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
181Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
182W	ppb	4.59	0.08	0.08	0.01	0.01	1.83	1.83	2.11	2.11	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
208Pb	ppb	<0,02	0.24	0.24	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
209Bi	ppb	0.07	0.03	0.03	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
232Th	ppb	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
238U	ppb	1.80	0.36	0.36	0.90	0.90	4.81	4.81	1.16	1.16	0.27	0.27	0.27	0.27	1.09

Slew-3 Recomendado	Branco		Limites de detecção
	Análise: 22/11/2010	Análise: 13/12/2010	
	<0,02	<0,02	0,02
2.57	<0,01	0,04	0,01
0.568	2	2	0,7
1.61	0,1	0,1	0,02
0.042	0,01	0,04	0,005
1.23	0,1	0,8	0,07
1.55	0,2	0,98	0,1
0.201	2,0	14	0,3
	<0,1	<0,1	0,1
0.0391	<0,01	<0,01	0,01
	0,01	0,01	0,002
	<0,1	<0,1	0,1
(5,1)*	0,02	0,06	0,01
0.048	<0,004	0,02	0,004
	0,03	0,3	0,01
0.00789	<0,01	0,3	0,01
0.00756	<0,01	0,02	0,01
0.00171	<0,01	<0,01	0,01
0.00842	<0,01	<0,01	0,01
0.00699	<0,01	<0,01	0,01
0.0006	<0,01	<0,01	0,01
	<0,01	<0,01	0,01
0.00045	<0,01	<0,01	0,01
0.00335	<0,01	<0,01	0,01
0.00091	<0,01	<0,01	0,01
0.00272	<0,01	<0,01	0,01
0.00037	<0,01	<0,01	0,01
0.00205	<0,01	<0,01	0,01
0.00033	<0,01	<0,01	0,01
	<0,01	<0,01	0,01
	<0,01	<0,01	0,01
	<0,01	<0,01	0,01
	<0,01	<0,01	0,01
0.009	0,01	0,04	0,001
	0,2	0,4	0,02
	<0,01	0,1	0,01
0.0012	<0,01	<0,01	0,01
(1,8)*	<0,01	<0,01	0,01