JOÃO CARLOS CATTINI MALUF

**ESTUDO DOS METAIS TRAÇO (ZINCO, CÁDMIO E CHUMBO) EM DUAS
REGIÕES DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-
IGUAPE (SP) SOB DIFERENTES PRESSÕES ANTRÓPICAS**

**Dissertação apresentada ao Instituto
Oceanográfico da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
Obtenção do título de Mestre em
Ciências, área de Oceanografia Química
e Geológica.**

**Orientadora:
Profa Dra Elisabete de Santis Braga da
Graça Saraiva**

SÃO PAULO

2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto Oceanográfico

Estudo dos Metais Traço (Zinco, Cádmio E Chumbo) em duas Regiões do Complexo
Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Sp) sob Diferentes Pressões Antrópicas

JOÃO CARLOS CATTINI MALUF

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para Obtenção do título de Mestre em Ciências, área de
Oceanografia Química e Geológica.

Julgada em ____ / ____ / ____

À Luiz “Zu” Cattini Maluf
(1932 – 1985)

Ainda me
lembro
desta noite
de junho...

Agradecimentos

À Profa.Dra. Elisabete Braga, pelo apoio, confiança, paciência e orientação.

À Profa.Dra. Débora Favaro, do Instituto de Pesquisas Energéticas – IPEN, pela revisão crítica dos meus relatórios, boas dicas e incentivo.

Ao Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira, do Laboratório de Química Inorgânica Marinha - LAQIMAR, pela ajuda com questões estatísticas relacionadas às análises de traços. Pelas críticas muito bem vindas ainda na época do meu Trabalho de Conclusão de Graduação sobre a implementação da técnica usada nesta dissertação.

À querida Luciane, pelo apoio, incentivo, coragem, e por continuar iluminando-me nos mais obscuros becos da língua portuguesa. Foram muito difíceis estes últimos anos.

Ao amigo André Rosch Rodrigues, por nunca ter negado uma opinião sincera e objetiva, compartilhado boas dicas acadêmicas e ter apostado que o FORAN daria certo e geraria bons frutos. Obrigado por mostrar a versatilidade do uso do CorelDraw, pelos bons papos durante o café e algumas incursões, com certo grau de violência, no mundo virtual do *Rune*.

À Renata Hanai Nagai, amiga da Turma 1, que, com uma maturidade acadêmica invejável, ajudou-me a ver alguns problemas de maneira mais prática e deu boas dicas de estatística.

Ao amigo Marcelo Rodrigues, pelo companheirismo, bons papos e descontração durante o café. Passou boas informações sobre processos geológicos. Menos violento do que o André, também frequentou algumas arenas do *Rune*.

Ao Vitor Chiozzini, pela grande contribuição na obtenção de quase todos os dados hidrológicos e hidroquímicos deste trabalho. Sempre disposto a compartilhar seu conhecimento de química e opinião sincera sobre questões políticas e sociais. Sempre tentando fazer do LABNUT, um laboratório melhor. Obrigado.

Aos colegas do LABNUT; Samara, Livia, Esther, Cadu e Léo. Boa companhia, boas discussões acadêmicas e fainas de campo.

Ao Dr. Carlos Augusto de Sampaio França, pela ajuda com o tratamento dos dados brutos do marégrafo de Cananéia.

Ao Msc. José Roberto Bairão Leite, pela ajuda na obtenção dos dados pluviométricos obtidos em Cananéia.

À tripulação do B/p “Albacora II”, Sérgio, Ulisses e Evandro, sempre solícitos durante as coletas, principalmente com o van Veen. “E o camarão? Hoje tem camarão?”

Ao Zeca! Sim, ele mesmo. Que, desde o Trabalho de Conclusão da Graduação, continua sem entender nada do meu trabalho, mas mesmo convalescente, sempre esteve fielmente ao meu lado. Principalmente nas intermináveis noites de encrencas familiares.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1. INTRODUÇÃO	1
• Zinco	2
• Cádmio.....	2
• Chumbo.....	3
2. ÁREA DE ESTUDO	5
2.1 Localização e geografia.....	5
2.2 Histórico e Socioambiental	6
2.3 Hidrografia e Hidrodinâmica	8
2.4 Clima.....	11
2.5 Características tróficas da água.....	11
2.6 Fontes de Contaminação	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1 Amostragem.....	14
3.2 Parâmetros Climatológicos	16
3.3 Dados Hidrológicos.....	16
3.3.1 Maré	16
3.3.2 Transparência da água	16
3.3.3 Temperatura da água	17
3.3.4 Salinidade.....	17
3.3.5 Oxigênio Dissolvido.....	17
3.3.6 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	18
3.3.7 Nutrientes Dissolvidos	18
3.3.7.1 Fosfato Reativo Dissolvido.....	19
3.3.7.2 Silicato (Reativo) Dissolvido.....	19
3.3.8 Metais Traço Dissolvidos (chumbo, cádmio e zinco).....	19
• Metodologia Eletroquímica	20

3.3.9	Material em Suspensão (MES).....	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Estudo espacial dos parâmetros ambientais entre Cananéia e Iguape – outono, 2007	24
4.1.1	Parâmetros Climatológicos.....	24
•	Pluviosidade	24
•	Cobertura do Céu e Penetração da luz na coluna de água	24
•	Maré	25
4.1.2	Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos.....	26
•	Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico)	29
•	Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão	32
•	Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos.....	35
4.1.3	Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais.	38
4.1.4	Análises estatísticas.....	45
4.2	Variação sazonal (outono e primavera) de estações fixas em Cananéia	50
4.2.1	Parâmetros Climatológicos.....	50
•	Pluviosidade	50
•	Cobertura do Céu, Profundidade do Disco de Secchi e Coeficiente de Extinção.....	51
•	Maré	52
4.2.2	Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos.....	53
•	Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico).	58
•	Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão.	61
•	Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos.....	65
4.2.3	Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais.	68
4.2.4	Análises estatísticas.....	80
4.3	Variação sazonal (outono e primavera) de estações fixas em Iguape	82
4.3.1	Parâmetros Climatológicos.....	82
•	Pluviosidade	82
•	Cobertura do Céu, Profundidade de Secchi e Coeficiente de Extinção	83
•	Maré	84
4.3.2	Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos.....	85
•	Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico).	90
•	Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão	93
•	Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos.....	97
4.3.3	Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais	99
4.3.4	Análises estatísticas.....	111
5.	CONCLUSÃO.....	113
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
	APÊNDICE-I	
	CONFIABILIDADE ANALÍTICA.....	126

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Posição das estações hidrográficas, destacando-se os pontos 2 e 10 (sombreados), onde foram realizadas estações fixas de 13 horas, no complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape no outono e primavera de 2007.	15
Tabela 4.1. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929).	25
Tabela 4.2. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas nas estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007.	27
Tabela 4.3. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas nas estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007.	28
Tabela 4.4. Matriz de similaridade entre as estações espaciais com os dados de água de fundo. Distâncias euclidianas normalizadas usando $\log (X + 1)$	45
Tabela 4.5. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações de outono de 2007 normalizados por $\log (X + 1)$	48
Tabela 4.6. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929). Dados para as estações fixas em Cananéia durante o outono e primavera de 2007.	52
Tabela 4.7. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Cananéia no outono de 2007.	54
Tabela 4.8. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Cananéia no outono de 2007.	55
Tabela 4.9. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Cananéia na primavera de 2007.	56
Tabela 4.10. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Cananéia na primavera de 2007.	57
Tabela 4.11. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações fixas de Cananéia, durante o outono e primavera de 2007 normalizados por $\log (X + 1)$	81
Tabela 4.12. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929). Dados para as estações fixas em Iguape durante o outono e primavera de 2007.	83
Tabela 4.13. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Iguape no outono de 2007.	86
Tabela 4.14. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Iguape no outono de 2007.	87
Tabela 4.15. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Iguape na primavera de 2007.	88
Tabela 4.16. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Iguape na primavera de 2007.	89

Tabela 4.17. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações fixas de Iguape, durante o outono e primavera de 2007 normalizados por $\log (X + 1)$	112
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Litoral sul paulista apresentando as regiões de Cananéia e Iguape. Fonte: adaptado a partir de dados obtidos em 2009 pelo <i>National Geophysical Data Center</i>	6
Figura 2.2. Esquema da propagação da onda de maré no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape: durante a maré enchente (a) e durante a maré vazante (b). Fonte: gráficos combinados a partir de dados obtidos por Tessler (1982) e Pisetta (2006).	10
Figura 3.1. Localização dos pontos de coleta em Cananéia (embaixo à esquerda) e Iguape (acima à direita). Fonte: a partir de dados obtidos do <i>National Geophysical Data Center</i> , 2009.	15
Figura 3.2. Esquema do procedimento analítico de determinação dos metais traço por Voltametria por <i>Stripping</i> (Redissolução) Anódico.	22
Figura 4.1. Pluviosidade diária medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas espaciais de outono de Cananéia e Iguape.	24
Figura 4.2. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007. Primeira quinzena de abril de 2007 (a), coletas espaciais em Iguape no dia 3 de abril de 2007 (b) e coletas espaciais em Cananéia no dia 11 de abril de 2007 (c). ..	26
Figura 4.3. Variação espacial da temperatura da água (a); salinidade (b); teor de oxigênio dissolvido (c) e pH (d) em Cananéia e Iguape, no outono de 2007. Dados de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado).	31
Figura 4.4. Variação espacial das concentrações de: fosfato dissolvido (a), silicato dissolvido (b), material em suspensão (c) e concentração de matéria orgânica no material em suspensão (d) em Cananéia e Iguape durante o outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado).	34
Figura 4.5. Variação espacial das concentrações de chumbo (a); cádmio (b) e zinco (c) dissolvidos na água em Cananéia e Iguape, durante o outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.	36
Figura 4.6. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade (a); fosfato inorgânico dissolvido (b); silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d) no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.	40
Figura 4.7. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido com a salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d), no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.	42
Figura 4.8. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido com a salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d), no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.	44
Figura 4.9. Análises estatísticas com os parâmetros da água de fundo para as estações espaciais durante o outono de 2007: dendograma com as distâncias hierárquicas entre as estações espaciais (a) e MDS com os agrupamentos das estações (b).	46
Figura 4.10. MDS com os agrupamentos das estações e influência de alguns parâmetros: salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d).	47

Figura 4.11. MDS com os agrupamentos das estações e influência dos teores de metais traço dissolvidos: zinco (a), cádmio (b) e chumbo (c).	48
Figura 4.12. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo das estações espaciais de outono de 2007.	49
Figura 4.13. Pluviosidade diária (em milímetros) medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas das estações fixas de Cananéia durante o outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b).	50
Figura 4.14. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações fixas em Cananéia durante o outono de 2007(a) e primavera de 2007 (b).	53
Figura 4.15. Variação temporal da temperatura da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	58
Figura 4.16. Variação temporal da salinidade da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	59
Figura 4.17. Variação temporal do teor de oxigênio dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	60
Figura 4.18. Variação temporal do pH da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	61
Figura 4.19. Variação temporal do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	62
Figura 4.20. Variação temporal do teor de silicato reativo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	63
Figura 4.21. Variação temporal da quantidade de material em suspensão na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	64
Figura 4.22. Variação temporal da concentração da matéria orgânica no material em suspensão na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	65
Figura 4.23. Variação temporal da concentração de zinco dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	66
Figura 4.24. Variação temporal da concentração de cádmio dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	67
Figura 4.25. Variação temporal da concentração de chumbo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	68
Figura 4.26. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	69

Figura 4.27. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	70
Figura 4.28. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	71
Figura 4.29. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	72
Figura 4.30. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	73
Figura 4.31. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	74
Figura 4.32. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	75
Figura 4.33. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	76
Figura 4.34. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	77
Figura 4.35. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	78
Figura 4.36. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	79
Figura 4.37. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	80
Figura 4.38. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo e superfície unificados das estações fixas em Cananéia. Durante o outono (a) e primavera (b) de 2007.	81
Figura 4.39. Pluviosidade diária (em milímetros) medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas das estações fixas de Iguape durante o outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b).	82
Figura 4.40. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações temporais em Iguape durante o outono de 2007(a) e primavera de 2007 (b). Dados medidos no marégrafo em Cananéia (linha pontilhada) e equivalentes em Iguape, com 1h30min de atraso (linha contínua).	85
Figura 4.41. Variação temporal da temperatura da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	90
Figura 4.42. Variação temporal da salinidade da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	91

Figura 4.43. Variação temporal do teor de oxigênio dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	92
Figura 4.44. Variação temporal do pH da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	93
Figura 4.45. Variação temporal do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	94
Figura 4.46. Variação temporal do teor de silicato reativo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	95
Figura 4.47. Variação temporal da quantidade de material em suspensão na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	95
Figura 4.48. Variação temporal da concentração da matéria orgânica no material em suspensão na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	96
Figura 4.49. Variação temporal da concentração de zinco dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	97
Figura 4.50. Variação temporal da concentração de cádmio dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	98
Figura 4.51. Variação temporal da concentração de chumbo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); <i>box plots</i> das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	99
Figura 4.52. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	100
Figura 4.53. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	101
Figura 4.54. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	102
Figura 4.55. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	103
Figura 4.56. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	104
Figura 4.57. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	105

Figura 4.58. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	106
Figura 4.59. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	107
Figura 4.60. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	108
Figura 4.61. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	109
Figura 4.62. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	110
Figura 4.63. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).	111
Figura 4.64. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo e superfície unificados das estações fixas em Iguape. Durante o outono (a) e primavera (b) de 2007.	112

RESUMO

Os setores sul e norte do complexo estuarino lagunar de Cananéia-Iguape, sujeitos a diferentes pressões antrópicas, foram estudados quanto às características hidrológicas e hidroquímicas das águas de superfície e fundo, com ênfase às concentrações de zinco, cádmio e chumbo dissolvidos. A amostragem contou com coletas espaciais e temporais, em dois períodos sazonais (outono e primavera) de 2007. Os metais estudados foram: o zinco, devido ação tóxica ou como micronutriente, dependendo de sua concentração, o cádmio e o chumbo, considerados sem função biológica positiva conhecida e com alto grau de toxicidade para a biota. A metodologia utilizada na determinação da concentração dos metais traço foi a voltametria por redissolução anódica. No setor sul, a variação da salinidade foi característica de um sistema estuarino não impactado. Os teores dos metais traço encontrados sofreram variação entre 0,040 e 0,509 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o zinco, 0,001 e 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio e entre 0,030 e 0,175 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo. No setor norte, a variação salinidade mostrou forte influência de água doce. O zinco sofreu variação entre 0,097 e 0,257 $\mu\text{g L}^{-1}$, o cádmio entre 0,004 e 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o chumbo 0,033 e 0,259 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nos dois setores, as concentrações dos metais traço estiveram sempre abaixo dos limites propostos pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) e norte-americana (EPAUSA). O presente estudo mostrou um maior do impacto antrópico na região norte, com potencial de exportação para o setor sul e plataforma. As maiores concentrações dos metais traço estudados ocorreram nas águas de fundo, mais próximas à interface com o sedimento. O setor sul, sujeito a uma variação da salinidade mais definida, mostrou maior potencial para a remobilização dos metais traço para a coluna de água com o movimento de maré. O estudo dos ciclos biogeoquímicos dos metais traço deve ser incentivado no monitoramento ambiental da região.

Palavras-chave: metais traço, voltametria por redissolução anódica, condições tróficas, zinco dissolvido, cádmio dissolvido, chumbo dissolvido, estuário, Cananéia-Iguape

ABSTRACT

The south and north regions of Cananeia-Iguape estuarine-lagoon system submitted to different anthropic pressures were studied to evaluate their hydrological and hydrochemical characteristics mainly considering the concentrations of dissolved zinc, cadmium and lead. The sampling included spatial and temporal samples obtained in two seasons (autumn and spring) of 2007. The metals studied were zinc as a toxic agent and micronutrient depending on the concentration and cadmium and lead with no biological positive relevance and high toxicity to the biota. The methodology used in the trace metals determination was anodic stripping voltammetry. In the south portion the salinity variation was characteristic of non-impacted estuaries. The zinc concentrations ranged from 0,040 to 0,509 $\mu\text{g L}^{-1}$. The cadmium ranged from 0,001 to 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$. The lead content ranged from 0,030 to 0,175 $\mu\text{g L}^{-1}$. In the north portion, the salinity variation showed high influence of fresh water. The zinc concentrations ranged from 0,097 to 0,257 $\mu\text{g L}^{-1}$. The cadmium concentrations ranged from 0,004 to 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$. The lead values ranged from 0,033 to 0,259 $\mu\text{g L}^{-1}$. The concentration of trace metals on both portions were below the limits proposed by the Brazilian environmental law (CONAMA) and North American (EPAUSA) legislation. The present study revealed higher anthropic impact in the north region with exporting potential to the south and to the continental shelf. Higher trace metals concentrations were observed in the bottom waters near to the sediment interface. The south region, submitted to most defined tide movements, showed an important potential for trace metals remobilization to the water column. The trace metals biogeochemistry cycles study should be enhanced for better environmental monitoring.

Key words: trace metals, anodic stripping voltammetry, trophic conditions, dissolved zinc, dissolved cadmium, dissolved lead, estuary, Cananéia-Iguape

1. INTRODUÇÃO

Os organismos que vivem próximos às regiões industriais, e mesmo em zonas pelágicas próximas, possuem concentrações, em termos de metais traços, distantes das concentrações basais (Braga, 2002). Assim, é importante o estudo e monitoramento dos metais traço, sobretudo em águas costeiras, para fornecer subsídios aos tomadores de decisões, para que possam promover ações de proteção e uso sustentável do meio marinho, bem como da proteção à saúde humana.

Dentre as regiões costeiras, os estuários apresentam alta complexidade biogeoquímica, sendo responsáveis por inúmeros processos de produção primária e reciclagem de matéria orgânica, disponibilizando minerais e nutrientes essenciais à cadeia trófica (Bianchi, 2006). Esta complexidade é incrementada pelos diversos processos físico-químicos que ocorrem à medida que a água doce, da descarga fluvial, mistura-se à água salina, proveniente do mar, interagindo com as partículas de material em suspensão, e dos diferentes sedimentos depositados ao longo do estuário (Miranda *et al.*, 2002). Ainda, de acordo com Miranda *op. cit.*, as regiões estuarinas sofrem grande pressão antrópica devido às concentrações humanas próximas e sua influência através, não só por meio da descarga de efluentes domésticos e industriais, mas também da construção de barragens e usinas.

O aporte de metais traço, sobretudo cádmio e mercúrio, no ambiente estuarino pode comprometer a capacidade metabólica de degradação da matéria orgânica e regeneração mineral de algumas bactérias (Almeida *et al.*, 2007). Estudos recentes indicam que estes metais alteram a ação enzimática de bactérias denitrificantes, modificando a capacidade do meio de fechar o ciclo do nitrogênio (Magalhães *et al.*, 2007). Com características de bioacumulação, os metais traço, introduzidos em ambientes costeiros, são incorporados pelo fitoplâncton. Uma vez na cadeia trófica, estes metais passam por bioacumulação sofrendo exportação para outros níveis tróficos e regiões remotas atingindo, eventualmente, o homem (Chicourel, 1995).

Dentre os diversos metais traço com importância ecológica, é interessante o estudo do chumbo e do cádmio, devido à sua alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, e do zinco, porque tem um papel duplo no ambiente, participando como micronutriente ou tóxico, dependendo de suas concentrações (Braga, 2002).

- Zinco

O zinco é um micronutriente essencial aos microorganismos, plantas e animais de todos os níveis de organização. Tem um papel fundamental nos processos fisiológicos e metabólicos de muitos microorganismos, tais como: síntese de muitas enzimas e seus componentes aminoácidos, produção de antibióticos, na citocromossintetase, no controle da diminuição da síntese de ácidos orgânicos acoplados com o aumento da produção celular e fixação do nitrogênio (Higging, 1975). O nível de zinco no ambiente aquático é da ordem de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e no terrestre, da ordem de 40mg L^{-1} . Embora seja essencial, em altas concentrações é tóxico, pois atua no sistema nervoso, provocando mutagênese e carcinogênese (Marecek, 1986).

A maioria dos peixes marinhos apresenta teor de zinco entre 3 e 8mg kg^{-1} de massa corporal. Moluscos marinhos apresentam teor médio de 25mg kg^{-1} e crustáceos de 7 a 50mg kg^{-1} , com valor máximo de 100mg kg^{-1} (Henkin *et al.*, 1979). Kuniyoshi *et al.* (2008) encontraram, na região de Santos e São Vicente, teores de zinco, no tecido muscular de diversas espécies de peixes marinhos, variando entre 0,16 a $33,5 \text{mg kg}^{-1}$.

- Cádmio

O cádmio é um componente natural do solo, rios e mares. Por ser a principal impureza dos minérios de zinco, tal como o ZnS (em que o cádmio é encontrado na proporção de 1:200 em relação ao zinco), o nível de cádmio dissolvido em sistemas hídricos pode exceder $3 \mu\text{g L}^{-1}$ em áreas próximas às atividades de extração destes minérios. Sua utilização mundial vem se expandindo nas mais diversas áreas (baterias, pigmentos para tintas e vernizes, indústria de plásticos, ligas metálicas) e desta forma, a emissão de cádmio no meio ambiente vem aumentando em uma ordem de magnitude em relação à emissão por fontes naturais (Marecek, 1986).

Altas concentrações de cádmio na água do mar refletem um iminente perigo a todos os seres vivos, principalmente àqueles que se encontram no topo da cadeia alimentar, como por exemplo, o homem. Juntamente com os outros metais traço, o cádmio poderá ser acumulado em vários níveis da cadeia trófica, tendo início nos organismos vegetais (fitoplâncton), podendo sofrer acúmulo nos demais organismos na sequência alimentar (Braga, 2002). O cádmio, embora tão tóxico quanto o mercúrio,

destaca-se por causar a maior diversidade de efeitos deletérios em mamíferos (Higging, 1975).

Acumulando-se principalmente em estruturas que contêm cálcio (ossos, conchas e outros), o cádmio provoca colapso no esqueleto, aumento da porosidade dos ossos e inibição do mecanismo de reparo ósseo, tal como observado em mulheres japonesas na década de 60, que foram envenenadas por cádmio, através da ingestão de arroz e de soja contaminados (doença conhecida como itai-itai) (Braga, 2002). Outros efeitos incluem a nefrotoxicidade, a carcinogenicidade e a toxicidade nos sistemas endócrino e reprodutivo (Goyer & Cherian, 1995), como acontece também em organismos inferiores. Estudos recentes sobre a interação biológica entre diferentes classes de poluentes ressaltam interferência de metais traço, sobretudo cádmio, no metabolismo oxidativo de PAHs, alterando sensivelmente a resposta metabólica de organismos marinhos a estes poluentes orgânicos (Benedetti *et al.*, 2007). Em sistemas muito impactados, o cádmio substitui o zinco em muitas das suas funções essenciais nos microorganismos, causando ainda mutações nestas espécies (Marecek *et al.*, 1986; Lee, 1995).

Apesar da retenção de cádmio nos mamíferos ser muito baixa (1-2%) e a acumulação lenta (Goyer & Cherian, 1995), a necessidade de quantificar e controlar os níveis de cádmio na água do mar é de extrema importância para todas as formas de vida, sejam elas aquáticas ou terrestres.

Ao entrar em contato com íons magnésio e cloreto na zona de mistura dos estuários, o cádmio dissolvido proveniente do aporte fluvial forma complexos inorgânicos com o cloro, constituindo a forma predominante de cádmio nestes ambientes (Stoepler, 1991).

- Chumbo

O chumbo é considerado um metal altamente tóxico, sendo que o homem ao ser exposto a esta fonte de contaminação pode apresentar uma série de problemas graves de saúde. Sua presença no meio ambiente pode ter origem natural, já que é constituinte de algumas rochas como a galena (sulfeto de chumbo), mas também pode ter intensa contribuição devido à atividade humana. Até a década de 70, compostos de chumbo eram muito utilizados como pigmento branco, amarelo e vermelho em tintas para uso doméstico (e até em cosméticos) e como aditivo para combustíveis de automóveis sob a

forma organometálica. A partir dos anos 80, começou-se a pensar em formas de controle no uso do chumbo, porém ele ainda é utilizado em vários processos industriais em países em desenvolvimento, nas pinturas de casas antigas e em equipamentos mecânicos obsoletos.

O chumbo é hoje principalmente utilizado como componente de bateria de automóveis, projéteis de armamento leve, solda de equipamentos eletrônicos e lastro de embarcações (Goyer & Cherian, 1995).

No ser humano, a contaminação por chumbo ataca o sistema nervoso central, afetando principalmente crianças em estado de desenvolvimento, o que acarreta problemas no aprendizado e baixo quociente de inteligência. Em adultos, causa problemas musculares, dor nas articulações, falha nos processos renais, ocasionando acúmulo de ácido úrico no sangue e degeneração do sistema nervoso, levando problemas mentais (Marecek, 1986). A doença causada pelo acúmulo do ácido úrico no sangue é chamada gota e causa dores muito fortes nas articulações. Antigamente, guardava-se vinho em recipientes de chumbo e as pessoas que bebiam muito sofriam de gota, devido à sua contaminação (Voet, 1990). O chumbo é responsável, também, pela inibição de processos enzimáticos no ciclo do ácido cítrico, causando acúmulo de ácido aminolevulínico no sangue. Alguns pesquisadores acreditam que este acúmulo é responsável pelos surtos psicóticos que acompanham o envenenamento por chumbo (Voet, op. cit.).

O presente trabalho visa avaliar a presença dos metais cádmio, chumbo e zinco dissolvido na água em duas porções do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, sob influência de diferentes pressões antrópicas e fornecer ferramentas para identificação de zonas de forte potencial para bioacumulação ou para remoção (sumidouros) que atuam sobre a biota marinha.

2. ÁREA DE ESTUDO

2.1 Localização e geografia

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape está localizado no litoral sul do estado de São Paulo, próximo à divisa com o Paraná, entre as latitudes de 24°50'S e 25°10'S e longitudes 47°25'W e 48°00'W. É formado por quatro ilhas que se destacam por seu tamanho: Iguape, Cananéia, Comprida e Cardoso, e uma série de pequenas ilhotas (Fig. 2.1). Elas estão cercadas por diferentes porções de água: o mar de Cananéia, entre as ilhas de Cananéia e Comprida; o mar de Cubatão, entre a ilha de Cananéia e o continente; o mar Pequeno, separando a Ilha Comprida do continente, e baía de Trapandé, entre as ilhas de Cananéia, Cardoso e Comprida. O sistema comunica-se com o oceano adjacente por intermédio de quatro barras: as barras de Ararapira (porção sul da Ilha do Cardoso) e Cananéia, entre a Ilha do Cardoso e a Ilha Comprida, ao sul; e a barras de Icapara e do Ribeira ao norte. Este sistema faz parte da maior planície costeira do Estado de São Paulo (Suguio & Tessler, 1992) e, de acordo com Miyao (1977), apresenta grande complexidade de características, dificultando seu enquadramento nas classificações clássicas de estuário; daí ser denominado como sistema estuarino-lagunar.

Figura 2.1. Litoral sul paulista apresentando as regiões de Cananéia e Iguape. Fonte: adaptado a partir de dados obtidos em 2009 pelo *National Geophysical Data Center*.

2.2 Histórico e Socioambiental

De acordo com IBGE (2005), os principais municípios da região são: Cananéia, Ilha Comprida e Iguape. Cananéia foi fundada em 1531 e possuía, em 2002, 12.838 habitantes. As principais atividades econômicas em Cananéia são: o turismo, a agricultura, a pecuária e a pesca, praticadas em uma escala local, com vocação para a subsistência. A dinâmica de ocupação de Cananéia passou a sofrer intensificação após a construção de uma ponte, em 1997, que a liga ao continente. Iguape foi fundada em 1538 e possuía, em 2002, 27.813 habitantes. Suas principais atividades são: comercial e industrial. Ambas as populações são formadas por caiçaras, sendo que no médio e alto Vale do Rio Ribeira de Iguape encontram-se populações quilombolas. A ilha Comprida apresenta urbanização muito reduzida, localizada, sobretudo, em sua porção norte, que em 2002 apresentava 7.535 habitantes (IBGE, *op. cit.*).

No século XVI, o Vale do Ribeira foi ocupado por índios seminômades, que sobreviviam da caça, da pesca e da agricultura de mandioca. As lavouras de subsistência surgiram juntamente com as vilas litorâneas de Cananéia e Iguape, fortalecendo as atividades de pesca. No século seguinte, a mineração de ouro passa a causar o

aumento no movimento migratório em direção ao vale do Ribeira de Iguape, cujo escoamento, através do Porto de Iguape, torna esta localidade referência no território paulista.

No início do século XIX, impulsionados pelo ciclo do arroz e visando facilitar o escoamento da produção pelo Porto de Iguape, foram iniciadas as obras do, hoje denominado, canal artificial do Valo Grande. No século XX, iniciam-se as culturas de banana e chá, e a partir da década de 60, as construções de estradas de asfalto.

Com a finalidade de facilitar o escoamento da produção de arroz, a construção do canal do Valo Grande, em 1852, interligando o rio Ribeira de Iguape com o Mar Pequeno, tornou Iguape um lugar privilegiado na exportação de arroz. Porém, o solo pouco resistente à erosão começou a ceder, causando o constante alargamento das margens do canal. Poucas décadas depois da abertura do Valo, as primeiras casas foram destruídas e a situação tornou-se problemática para a economia da região (GEOBRAS, 1966). Em 1978, em uma tentativa de regularizar a situação, foi construída uma barragem para restabelecer o antigo curso do rio. Em 1995, fortes chuvas acabaram por destruir esta barragem. Na abertura, o canal possuía cerca de 4 metros de largura e 7 metros de profundidade. Atualmente, possui mais de 250 metros de largura e 15 metros de profundidade.

A região do vale de Ribeira foi, a partir do século XVII, sede de uma intensa atividade de mineração e refino de metais, abrigando numerosas minas de chumbo, zinco e prata, principalmente, entre 1945 e 1995. Estas atividades provocaram a contaminação dos sedimentos fluviais por chumbo, zinco, cobre e arsênio. Devido à diminuição da lucratividade, em 1996, a empresa Plumbum, bem como as últimas minas de chumbo e outros metais, foram fechadas.

Hoje em dia, a região de Cananéia-Iguape é considerada Área de Proteção Ambiental (APA) (Bernardes, 2001). A Ilha do Cardoso é uma reserva estadual e a Ilha de Cananéia recebeu o título de Patrimônio da Humanidade pela [UNESCO](#). Esta região eurihalina é um santuário que preserva grande diversidade ecológica, incluindo uma grande área de manguezal, sendo assim, um ecossistema frágil. Ela é também uma fonte preciosa de recursos naturais para as populações ribeirinhas e caiçaras. A vida no sistema estuarino é mantida pelas características eutróficas que se manifestam mais intensamente em determinadas épocas do ano e em certos trechos, estando sob forte influência da dinâmica local.

2.3 Hidrografia e Hidrodinâmica

A bacia de drenagem que alimenta o sistema com água doce possui aproximadamente 23.350 km² (Mishima *et al.*, 1985), é constituída principalmente pelo rio Ribeira de Iguape, através do canal artificial do Valo Grande, e pelos rios pertencentes à drenagem da Serra do Itapitangui: rio Itapitangui, rio das Minas/Mandira e rio Taquari/Carapara. Quando ocorreu o fechamento do Valo Grande, estes três rios formaram o principal aporte de água doce no sistema (GEOBRÁS, 1996).

Os processos de mistura e circulação geral no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape são regidos pela maré e descarga fluvial (Miranda *et al.*, 1995). De acordo com Miyao & Harari (1989), a maré obedece ao regime semidiurno, apresentando amplitudes máximas de maré de 0,83 m e 0,13 m em sizígia e quadratura, respectivamente.

Durante a maré enchente (Fig. 2.2a), a onda de maré que penetra no sistema através da Barra de Cananéia, para dentro da Baía do Trapandé, divide-se em dois ramos, seguindo para o norte em torno da Ilha de Cananéia; pelo Mar de Cubatão e pelo Mar de Cananéia (Miniussi, 1959). Na porção norte da ilha, o ramo que subiu pelo Mar de Cananéia sofre nova subdivisão, dirigindo-se para o sul, pelo Mar de Cubatão, e para o norte, no Mar Pequeno. No Mar de Cubatão ocorre um encontro de duas ondas de maré, formando o *tombo secundário das águas* (Pisetta, 2006). Uma outra onda de maré entra no sistema, na porção norte, pela Barra de Icapara, dirigindo-se para o sul, através do Mar Pequeno, encontrando o ramo da onda de maré que entrou pela Barra de Cananéia. O encontro destas ondas de maré ocorre no Mar Pequeno, na região da Pedra do Tombo, formando o *tombo das águas* (O'Leary, 1920, *apud* Miniussi, 1959), completando o processo de enchente de maré (Tessler, 1982).

De acordo com Miniussi (1959), o processo de maré vazante inicia-se através do fluxo de saída pelas barras de Icapara e Cananéia. Do *tombo secundário*, no Mar de Cubatão, formam-se dois ramos de onda de maré: uma em direção sul, à Baía do Trapandé; e a outra para o norte, em direção ao Mar Pequeno. Igualmente, da Pedra do Tombo, no Mar Pequeno, iniciam-se dois ramos - um dirigindo-se para o sul, unindo-se às águas que seguiam para o norte a partir do *tombo secundário* e, seguindo no Mar de Cananéia, em direção à Baía do Trapandé e a Barra de Cananéia; e o outro ramo, seguindo para o norte em direção a Iguape e à Barra de Icapara (Fig. 2.2b).

A contribuição do aporte de água doce no sistema foi estimada por Bérghamo (2000), durante o ano de 1998, para a bacia de drenagem do Ribeira de Iguape, com o

Valo Grande aberto, e a bacia da Serra do Itapitangui. Neste estudo, a bacia do Ribeira de Iguape apresentou um valor máximo de $1.740,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, durante o mês de março, um mínimo de $101,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, no mês de agosto, e média anual de $770,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Para o mesmo período, a estimativa de contribuição através da drenagem da Serra do Itapitangui apresentou valor máximo de $98,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, também em março, mínimo de $5,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, no mesmo mês de agosto, e média anual de $44,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Estes valores indicam que a contribuição da bacia da Serra do Itapitangui, no aporte de água doce, foi cerca de 5,5 % da contribuição do Ribeira de Iguape, durante o ano do estudo.

Figura 2.2. Esquema da propagação da onda de maré no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape: durante a maré enchente (a) e durante a maré vazante (b). Fonte: gráficos combinados a partir de dados obtidos por Tessler (1982) e Pisetta (2006).

2.4 Clima

O litoral sul do estado de São Paulo apresenta um clima subtropical úmido, o qual se caracteriza por ser uma zona onde a estabilidade da massa de ar Tropical Atlântica é perturbada pela invasão da massa de ar Polar Atlântica. A instabilidade provocada pelo contato entre essas duas massas caracteriza a Frente Polar Atlântica que é responsável pela maior parte dos eventos pluviométricos da costa paulista durante o inverno (Bonetti Filho, 1995; Cazzoli Y Goya & Tessler, 2000).

O clima é caracterizado pela atenuação das massas de ar tropical no verão, e por um discreto predomínio das massas de ar polar no inverno. Os mais intensos eventos pluviométricos, devidos à evaporação e conseqüente formação de nuvens convectivas, ocorrem em períodos de predomínio da massa de ar tropical e em situações de frente estacionária. No domínio das massas de ar de origem polar ocorrem a maior insolação e menor pluviosidade. O relativo afastamento da Serra do Mar na área de Cananéia desfavorece que esta frente fique estacionada na região, que de um modo geral segue seu curso até latitudes superiores (Bonetti Filho, 1995).

A precipitação média anual é de 2.248 mm, em uma série temporal de 30 anos (de 1956 a 1985). Os verões são chuvosos e os invernos considerados secos. A temperatura média anual é de 23,8 °C, sendo a temperatura média mensal mais alta em fevereiro de 27,8 °C, e a média mensal mais baixa em julho de 19,8°C (Silva, 1989; Schaefer-Novelli *et al.*, 1990; Cunha-Lignon, 2005).

O sistema de ventos do sistema costeiro Cananéia-Iguape apresenta circulação diária bem marcada, com direções prevalecentes diferentes no inverno e no verão. Os ventos do quadrante E e SE são mais freqüentes, enquanto que os ventos médios se situam nos quadrantes W, NE e N, com velocidades de aproximadamente 47 km.h⁻¹ (Silva, 1989).

2.5 Características tróficas da água

Diversos estudos apresentam o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape como eutrófico, rico em nutrientes (Kato, 1966; Tommasi, 1984; Miyao *et al.*, 1986; Braga, 1995; Aguiar, 2005; Barrera-Alba, 2009).

Os estudos feitos por diversos autores na época do Valo Grande fechado (1966, 1984, 1986 e 1995) encontraram valores de fosfato inorgânico dissolvido na porção

norte do sistema na ordem de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Com o Valo Grande aberto, na mesma região, foram encontrados valores mais elevados deste nutriente, na ordem de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Barrera-Alba, *op cit.*), sugerindo um processo de hipereutrofização (CETESB 2007).

Na porção sul do sistema, este mesmo processo foi encontrado, porém de forma menos intensa. Braga (1995) encontrou durante o verão de 1992, em Cananéia, valores de fosfato inorgânico dissolvido na ordem de $0,36 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto que, no verão de 2003, Aguiar (2005) encontrou, na mesma região, valores um pouco mais elevados, na ordem de $0,75 \mu\text{mol L}^{-1}$.

2.6 Fontes de Contaminação

Apesar das regiões de Iguape e Cananéia não apresentarem atividades com potencial impactante (CETESB, 2002), a região do Vale do Ribeira apresenta intensificação do processo de ocupação urbana e industrial, o que pode contribuir para exportação de contaminação para o sistema estuarino via Valo Grande (CETESB, *op. cit.*; CETESB, 2005). Além disso, o Vale do Ribeira apresenta agricultura baseada principalmente nos cultivos de banana, chá e arroz (Cotrim, 2006; CETESB, 2007), muito exigentes em nutrientes, não somente porque os solos da maioria das regiões produtoras são pobres nesses elementos, mas também pela elevada quantidade absorvida e exportada desses nutrientes, no caso da banana, pelos frutos (Brasil *et al.*, 2000). Desta forma, o uso de fertilizantes nas plantações do Vale do Ribeira pode estar contribuindo, via Valo Grande, para o processo de hipereutrofização descrito no item anterior.

A Bacia do Ribeira de Iguape, principalmente o Vale do Ribeira, é considerada a região com principal potencial minerador do Estado de São Paulo (CETEC, 2000) e até o fechamento da empresa de refino Plumbum, e de uma série de minas que a abasteciam, em 1996, a região abrigou intensa atividade de mineração e refino, principalmente de chumbo, zinco e prata (Figueiredo *et al.* 2003). Estudos anteriores a esta data já apontavam à contaminação desta atividade nas águas e sedimento fluvial da região (Tessler *et al.*, 1987 & Eysink *et al.*, 1988). Mesmo com o encerramento da mineração e refino, a região ainda é palco de um importante passivo ambiental,

principalmente em relação a contaminação por chumbo (Moraes, 1997; CETESB, 2000).

O setor sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape se mostra como um ambiente submetido a baixo impacto antrópico, porém, sujeito a alterações por despejo doméstico (Aguiar, 2005; Chiozzini *et al.*, 2006; Berbel, 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Este estudo fez parte do projeto Matéria Orgânica na Avaliação de Impacto Ambiental Marinho: Bioquímica, Biogeoquímica, Bioacumulação e Biotoxinas - MOBIO (processo FAPESP nº 05/50769-2), e seguiu uma estratégia de amostragem contendo estações distribuídas nas porções norte e sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (distribuição espacial) e também estações fixas, amostradas de hora em hora durante 13 horas. Um total de 10 pontos (estações) foram amostrados e identificados com numeração crescente da porção Sul, em Cananéia, para a porção Norte, em Iguape (Fig. 3.1) e cujas coordenadas, georeferenciadas com o auxílio do GPS modelo GP-31, da marca Furuno[®], localizado na embarcação Bp. Albacora do Instituto Oceanográfico encontram-se na tabela 1. Foram realizadas duas campanhas de coleta em 2007, uma durante o outono nos dias 3 e 11 de abril, e outra durante a primavera, entre os dias 29 e 30 de outubro, acompanhando os finais dos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Nos pontos 2, em Cananéia, e 10, em Iguape, foram realizadas estações fixas, com 13 horas de observações e coletas de água de hora em hora.

Figura 3.1. Localização dos pontos de coleta em Cananéia (embaixo à esquerda) e Iguape (acima à direita). Fonte: a partir de dados obtidos do *National Geophysical Data Center*, 2009.

As amostras de água foram obtidas em duas profundidades (superfície e fundo), utilizando-se garrafas amostradoras tipo Nansen, fabricadas em policarbonato pela Hydrobios®, e do tipo van Dorn fabricadas em *teflon*.

Tabela 3.1. Posição das estações hidrográficas, destacando-se os pontos 2 e 10 (sombreados), onde foram realizadas estações fixas de 13 horas, no complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape no outono e primavera de 2007.

ESTAÇÕES DE COLETA					
Local	Data	Estação	Horário	Latitude S (° dec.)	Longitude W (° dec.)
Cananéia	11/4/2007	1	10:50	-25,0633	-47,9263
		2	09:11	-25,0310	-47,9151
		3	12:41	-25,0217	-47,9211
		4	16:32	-25,0182	-47,9254
		5	17:15	-25,0076	-47,9222
Iguape	3/4/2007	6	9:30	-24,8989	-47,8098
		7	13:25	-24,7419	-47,5995
		8	16:04	-24,7000	-47,5674
		9	16:44	-24,7140	-47,5627
		10	17:40	-24,7031	-47,5373

3.2 Parâmetros Climatológicos

Durante as estações de coleta, a temperatura do ar foi obtida através da leitura dos termômetros auxiliares usados para a correção da temperatura *in situ*. A cobertura do céu foi observada e apresentada em oitavos.

Os dados de pluviosidade registrados pela estação meteorológica localizada na Base Dr João Paiva Carvalho – Base Sul do Instituto Oceanográfico da USP foram obtidos junto ao LABMET/IOUSP. O Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Saneamento do Estado de São Paulo (DAEE – SP) também forneceu informações de pluviosidade.

3.3 Dados Hidrológicos

3.3.1 Maré

Foram obtidos dados de altura de maré junto ao programa de projeções feitas pelo Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos do Instituto Oceanográfico (MAPTOLAB) e encontrados no endereço eletrônico www.mares.io.usp.br/tabua/2007. Os dados foram corrigidos para as observações *in situ* registradas pelo marégrafo AOTT, localizado na Base Sul do IOUSP.

3.3.2 Transparência da água

A transparência da água foi calculada a partir da observação da profundidade de desaparecimento do disco de Secchi. O cálculo da penetração de luz foi feito segundo a fórmula proposta por Poole & Atkins (1929).

$$K = 1,7 * D^{-1}$$

Onde: K corresponde ao coeficiente de extinção

D corresponde à profundidade de desaparecimento do disco de Secchi

3.3.3 Temperatura da água

A temperatura das amostras de água foi obtida com o uso de termômetros de reversão protegidos, fabricados pela *Kahl Scientific Instrument Corporation*®, e acoplados às garrafas de coleta. Cada cartucho contém dois termômetros, um principal, que registra a temperatura no momento da reversão, e um auxiliar, que registra a temperatura no momento da leitura. A precisão é de $\pm 0,02$ °C.

3.3.4 Salinidade

As amostras para determinação de salinidade foram coletadas diretamente das garrafas em frascos próprios, de vidro âmbar, com capacidade para 250 mL, preenchidos até transbordamento e hermeticamente fechados. A análise foi feita com o uso salinômetro indutivo *Beckman*®, modelo RS-10. A calibração do aparelho foi feita com o uso de Água Normal Padrão (*Normal Standard Seawater*), produzida pela *Ocean Scientific International Ltd.*, certificado pela *International Association for the Physical Sciences of the Oceans* (IAPSO). Os cálculos de conversão de condutividade em salinidade foram feitos através de planilhas eletrônicas utilizando equações propostas por Fofonoff & Millard (1983). A precisão do método é de $\pm 0,005$.

3.3.5 Oxigênio Dissolvido

A amostra para determinação de oxigênio dissolvido foi coletada, com prioridade, diretamente da garrafa amostradora tipo Nansen, com o uso de um redutor de fluxo acoplado a sua torneia para evitar a formação de bolhas. As amostras foram coletadas em frascos próprios, cujos volumes internos foram previamente calibrados, e dotados de tampas mergulhadoras, permitindo a posterior análise diretamente no frasco. Imediatamente após a coleta, as amostras foram fixadas com reagentes a base de cloreto de manganês e iodeto de potássio alcalinizado, conforme propostos por Winkler (1888) e descritos por Grasshoff *et al.* (1983), e os frascos armazenados ao abrigo do calor e luz. A determinação da concentração de oxigênio foi feita no laboratório da Base de Cananéia utilizando um kit Hydrobios ® com bureta Dosimat 645, obedecendo um

prazo não maior do que 8 horas a partir da coleta, e seguiu o procedimento descrito em Grasshoff *et al.* (*op. cit.*). O resultado é expresso em mL L^{-1} e apresenta precisão de $\pm 0,02 \text{ mL L}^{-1}$ para concentrações inferiores a 2 mL L^{-1} e de $\pm 0,04 \text{ mL L}^{-1}$ para concentrações superiores a 2 mL L^{-1} .

3.3.6 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Imediatamente após as coletas para determinação de oxigênio dissolvido, foram coletadas amostras para determinação do potencial hidrogeniônico, seguindo as mesmas recomendações para evitar a formação de bolhas. As leituras dos valores de pH foram feitas o mais breve possível, utilizando-se um pHmetro modelo PHM 203 da Radiometer®, com eletrodo de vidro combinado e sensor de temperatura, também da Radiometer®. O equipamento foi calibrado com uso de soluções tampão. O valor do pH da amostra foi obtido através da leitura do pHmetro corrigida em função da diferença de temperatura da amostra *in situ* e do laboratório no momento da leitura, seguindo as recomendações de Aminot & Chaussepied (1983). O método apresenta precisão de $\pm 0,002$.

3.3.7 Nutrientes Dissolvidos

As amostras de água para determinação dos nutrientes dissolvidos (fosfato e silicato) foram coletadas utilizando-se garrafas tipo van Dorn, fabricadas em *teflon* e com capacidade de 3 litros.

As amostras foram filtradas utilizando membranas GF/F Whatman®, com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$ previamente tratadas conforme explicado no item 3.3.7. O filtrado foi armazenado em frascos de 250 mL fabricados em polietileno, marca Nalgene®. Estes foram previamente lavados com solução de ácido clorídrico (10%), enxaguados com água destilada, lavados com solução de hidróxido de sódio (10%) e finalmente enxaguados abundantemente com água destilada e deionizada. As amostras foram preservadas a -20°C até o momento da análise.

3.3.7.1 Fosfato Reativo Dissolvido

A determinação do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido seguiu metodologia espectrofotométrica descrita em Grasshoff *et al.* (1983), onde o fósforo inorgânico presente na amostra reage com molibdato em solução acidificada, gerando ácido fosfomolibdato. Este é, então, reduzido com adição de ácido ascórbico, formando um composto de forte coloração azul, proporcional à concentração de fósforo inorgânico dissolvido presente na amostra. A leitura espectrofotométrica da absorbância deste composto azul foi feita em espectrofômetro Gênesis 2, marca *Milton Roy*®, em 880 nm de comprimento de onda, e cubetas de percurso óptico de 5 cm. Os resultados são apresentados em $\mu\text{mol L}^{-1}$, com precisão de 15 % para concentrações em torno de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, de 5 % para concentrações em torno de $2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.3.7.2 Silicato (Reativo) Dissolvido

A determinação do teor de silicato reativo dissolvido seguiu metodologia espectrofotométrica descrita em Grasshoff *et al. (op. cit.)*, em que o silicato presente na amostra reage com molibdato em meio acidificado, gerando um composto amarelo, ácido silicomolibdico que, em seguida, reage com ácido oxálico (para impedir a influência da presença de fósforo na amostra) e com ácido ascórbico, gerando um composto de coloração azul. A leitura espectrofotométrica da absorbância deste composto azul foi feita em espectrofômetro Gênesis 2, marca *Milton Roy*®, em 810 nm de comprimento de onda, e cubetas de percurso óptico de 5 cm. Os resultados são dados em $\mu\text{mol L}^{-1}$ e apresentam precisão de 4% para concentrações em torno de $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e de 2,5% para concentrações em torno de $45 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.3.8 Metais Traço Dissolvidos (chumbo, cádmio e zinco)

As amostras para determinação dos metais traço dissolvidos foram coletadas a partir do filtrado, conforme o item 3.3.6., e armazenados em frascos de polipropileno Nalgon® de 100 mL. Estes foram previamente tratados com um banho de ácido clorídrico 10% por uma semana, e posteriormente lavados com uma solução 10% de

ácido clorídrico *suprapur Merck®* e enxaguados com água destilada e deionizada Milli-Q (apresentando resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ m}^{-2}$). Durante o processo de filtração, a manipulação das amostras foi feita com luvas vinílicas ou nitrílicas da marca Danny®. As amostras foram preservadas com adição de $100 \text{ }\mu\text{L}$ de ácido clorídrico *suprapur Merck®*, de modo a atingir concentração de 1 mL L^{-1} , evitando-se, assim, a perda dos analitos por adsorção. Não há necessidade de refrigeração das amostras.

De acordo com a recomendação de Grasshoff *et al.* (1983), todo o material usado nas determinações de metais traço; pipetas, ponteiros, balões, béqueres e espátulas, foram deixados de molho em solução de ácido clorídrico a 10% por uma semana e posteriormente enxaguados com água deionizada Milli-Q apresentando resistência $18,2 \text{ M}\Omega \text{ m}^{-2}$.

A solução de trabalho de mercúrio foi preparada a partir do sal nitrato de mercúrio II, da marca *Merck®*, diluído em água destilada e deionizada Milli-Q, apresentando resistência $18,2 \text{ M}\Omega \text{ m}^{-2}$, até a concentração de $6000 \text{ }\mu\text{M}$. A solução tampão foi preparada a partir da diluição do sal acetato de amônio, da marca *J.T. Baker®*, em água destilada e deionizada Milli-Q, apresentando resistência $18,2 \text{ M}\Omega \text{ m}^{-2}$, e ácido clorídrico *suprapur*, da marca *Merck®*, atingindo concentração de 1 M de acetato de amônio e $0,5 \text{ M}$ de ácido clorídrico. A solução de tiocianato de amônio foi preparada a partir da diluição em água destilada e deionizada Milli-Q, apresentando resistência $18,2 \text{ M}\Omega \text{ m}^{-2}$, do sal, da marca *J.T. Baker®*, até concentração de 1 M . A solução usada de amônia concentrada é da marca *J.T. Baker®* e possui concentração nominal de

A solução de trabalho de padrão misto dos analitos foi preparada a partir da diluição de soluções estoque, com concentração $1000 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, de chumbo, cádmio e zinco acidificadas com ácido nítrico, também marca *J.T. Baker®*, atingindo concentrações de $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo, $25 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio e $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco.

- Metodologia Eletroquímica

A metodologia eletroanalítica para determinação dos metais traço dissolvidos foi escolhida para este trabalho devido a sua boa resolução e baixos limites de detecção e quantificação frente às demais técnicas para este tipo de análise (Locatelli & Torsi, 2000). Para a determinação conjunta de chumbo, cádmio e zinco foi utilizado o método

de voltametria por redissolução anódica em eletrodo de filme de mercúrio em carbono vítreo, seguindo as recomendações de Fischer & van den Berg (1998) e Carapuça *et al.* (2004). A voltametria por redissolução anódica (*anodic stripping voltammetry*) inclui uma etapa de eletrodeposição dos analitos no eletrodo de carbono, agindo como pré-concentração e ampliando seus limites de detecção e quantificação (Skoog *et al.*, 1996). O sistema de análise usado foi o TraceLab 50, produzido pela *Radiometer Analytical*®, composto pelo polarógrafo MDE 150 com eletrodo de disco rotativo, de carbono vítreo, ligado a um analisador polarográfico POL 150. O controle do sistema é feito por um computador PC, utilizando o software TraceMaster 5, também produzido pela *Radiometer Analytical*®. As análises foram feitas dentro de uma capela de fluxo laminar, em laboratório específico para este procedimento no LABNUT-IOUSP.

No processo de análise, cujo esquema é apresentado na figura 3.2, uma alíquota de 10 mL da amostra foi pipetada na cela voltamétrica e tamponada com 100 μL de solução tampão de 1 M NH_4Ac e 0,5 M HCl , e uma quantidade de amônia concentrada até obter $\text{pH} \sim 5,6$. A quantidade de amônia concentrada adicionada depende da amostra, variando entre 10 e 100 μL . A normatização deste pH garante a disponibilidade dos íons metálicos para o eletrodo durante a análise e que os potenciais de redução dos mesmos sejam reprodutíveis considerando a análise de diferentes amostras. Em seguida, foram acrescentados 50 μL de solução 1 M de NH_4SCN e 50 μL de solução 6000 μM de HgNO_3 . O tiocianato adicionado impede a formação de óxidos de mercúrio no eletrodo e facilita a sua redissolução para o meio, lembrando que, o mercúrio foi acrescentado para a formação de um filme homogêneo sobre eletrodo de carbono vítreo. A cela é encaixada no suporte com os eletrodos e a amostra é purgada com nitrogênio gasoso 99,999 % por 5 minutos para eliminação do oxigênio presente. O processo de eletrodeposição é feito por 5 minutos, com aplicação de potencial -1,5 V e rotação do eletrodo em 1500 rpm, seguidos por 10 segundos de descanso, necessário para uniformização do amálgama formado no eletrodo. O processo de redissolução é feito através de variação do potencial entre -1,5 e +0,6 V, em regime de pulso diferencial de onda quadrada, com 0,02 s de intervalo entre o início de cada pulso, 0,01s de duração de cada pulso, 50 mV de amplitude entre os pulsos e 5 mV de amplitude de aumento a cada pulso. Para minimizar o efeito matriz, a quantificação dos analitos foi feita através do método de adição de padrão diretamente à amostra. Após esta varredura inicial, são acrescentadas 3 alíquotas de 20 μL de padrão misto, contendo 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de

cádmio, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo, que devido à acidificação se encontram na forma cádmio II, chumbo II, zinco II, seguidas de três novas varreduras. A partir destas 4 determinações, o software TraceMaster 5, faz os cálculos das curvas de calibração e apresenta o resultado de concentração, em $\mu\text{g L}^{-1}$ para os três analitos. A precisão obtida, no laboratório, para o método varia entre 5 e 13%, dependendo da matriz, do analito e sua concentração na amostra.

Figura 3.2. Esquema do procedimento analítico de determinação dos metais traço por Voltametria por *Stripping* (Redissolução) Anódico.

Este procedimento analítico foi implementado durante o Trabalho de Conclusão de Curso do próprio mestrando, sob orientação da Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga e contou com posterior colaboração do Dr. Antonio Soares na introdução de refinamentos nas técnicas laboratoriais para trabalho com analitos traço. Antes do início dos trabalhos realizados, houve um tratamento de polimento do eletrodo de carbono vítreo pelo Dr. Ricardo Riso do *Institut Européen d'étude de la mer*, na França, garantindo uma boa superfície de deposição ao eletrodo.

A metodologia foi validada através de determinações sucessivas ($n = 6$) dos três analitos de interesse em amostras certificada do tipo *SLEW-3; Estuarine Water Reference Material for Trace Metals* e *CASS-4; Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals*, produzidas pelo *National Research Council* do Canadá. Os dados desta validação para os dois tipos de amostra certificada são apresentados no Apêndice I.

3.3.9 Material em Suspensão (MES)

A determinação do material em suspensão (MES) seguiu o método proposto por Strickland & Parsons (1968), no qual a diferença de peso do filtro, antes de depois da filtração da amostra, apresenta a quantidade de material em suspensão (peso sestônico) presente no volume filtrado. Os filtros de porosidade nominal de 0,45 μm de fibra de vidro GF/F Whatman® foram previamente lavados em água destilada, calcinados por 4h30min. a 450 °C, em mufla para eliminação de impurezas e tiveram seus pesos registrados em balança analítica *BEL Engineering*®, modelo MARK 210A, com precisão de $\pm 0,0001$ g sendo identificados. Após a filtração de um volume de amostra, entre 450 e 600 mL, os filtros foram acondicionados em embalagens individuais identificadas e o material foi mantido em frasco com sílica gel a -20°C.

A determinação da matéria em suspensão foi feita em laboratório, por meio de secagem dos filtros em estufa, a 60°C por 1 hora, esfriamento em dessecador e posterior pesagem em balança analítica. A diferença do peso inicial do filtro e após filtração e secagem, indicou a quantidade de matéria em suspensão presente no volume filtrado da amostra, expressa em mg L^{-1} seguindo a fórmula apresentada por Grasshoff *et al.* (1983) e Aminot & Chaussepied (1983).

3.3.9.1. Matéria Orgânica em Suspensão (MO)

A determinação da matéria orgânica em suspensão (MO) foi feita por meio de posterior calcinação dos filtros pesados no item 3.3.8. em mufla, a 450°C por 4h30min., eliminando a matéria orgânica presente no material total retido no filtro. Os filtros foram, então, novamente pesados em balança analítica (*op. cit.*) e, a diferença de peso em relação ao item anterior (descontado o valor do filtro) forneceu a quantidade de matéria orgânica (MO) em suspensão presente no volume filtrado da amostra, expressa em mg L^{-1} e % de matéria orgânica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo espacial dos parâmetros ambientais entre Cananéia e Iguape – outono, 2007

4.1.1 Parâmetros Climatológicos.

- Pluviosidade

Considerando o período de 7 dias anteriores às coletas de 3 de abril de 2007, em Iguape, foi observada precipitação úmida de 9 mm somente no dia 2. No período anterior às coletas de 11 de abril de 2007, em Cananéia, foi observada precipitação úmida nos dias 4, 5, 6, 7, 8 e 10 de abril, somando 33,5 mm, sendo que no dia 4 ocorreu o maior índice pluviométrico, 22 mm (Fig. 4.1).

Figura 4.1. Pluviosidade diária medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas espaciais de outono de Cananéia e Iguape.

- Cobertura do Céu e Penetração da luz na coluna de água

Os dados indicativos da penetração de luz para as regiões de estudo são apresentados na tabela 4.1. A profundidade de penetração do disco de Secchi foi maior nas estações localizadas na região sul, em Cananéia, com a estação 6 apresentando valor intermediário. Nota-se uma diminuição no valor desta profundidade à medida que as estações ficam mais afastadas da influência da Baía do Trapandé, porém, isto pode estar relacionado, também, ao horário da amostragem e ao aumento da cobertura do céu. As estações de 7 a 10, em Iguape, apresentaram menores profundidades de penetração do

disco, com valores menores do que 1 metro, devido à influência óptica da qualidade do material introduzido no sistema pelo Valo Grande.

Tabela 4.1. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929).

Local	Data	Estação	Horário	Profundidade do Disco de Secchi (m)	Coeficiente de Extinção (m ⁻¹)	Cobertura do Céu
Cananéia	11/4/2007	1	10:50	5,0	0,3	1/8
		2	09:11	5,0	0,3	1/8
		3	12:41	4,0	0,4	-
		4	16:32	2,5	0,7	6/8
		5	17:15	3,0	0,6	5/8
Iguape	3/4/2007	6	9:30	1,5	1,1	2/8
		7	13:25	0,8	2,1	0/8
		8	16:04	0,7	2,4	-
		9	16:44	0,8	2,1	-
		10	17:40	0,7	2,4	-

- Maré

A figura 4.2 mostra os períodos de amostragem junto à curva de altura de maré. Observa-se que as estações de 1 a 5, em Cananéia foram coletadas entre 10h50 e 17h15 do dia 11 de abril de 2007 no período entre quadratura e sizígia, com máxima amplitude de maré de 0,25 metros (Fig. 4.2a). As estações 1 e 2 foram coletadas em maré enchente, as estações 3 e 4 em maré vazante e a estação 5 sob influência da em estufa de maré.

As estações de 6 a 10, em Iguape, foram coletadas entre 9h30min e 17h40min do dia 3 de abril de 2007 no período de sizígia com amplitude de 1,5 metros (Fig. 4.2a). As estações 6 e 7 foram coletadas em maré enchente, a estação 8 em estufa de maré e as estações 9 e 10 em maré vazante (Fig. 4.2b).

Figura 4.2. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007. Primeira quinzena de abril de 2007 (a), coletas espaciais em Iguape no dia 3 de abril de 2007 (b) e coletas espaciais em Cananéia no dia 11 de abril de 2007 (c).

4.1.2 Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos

Os dados hidrológicos e hidroquímicos obtidos nas estações espaciais entre Cananéia e Iguape, encontram-se na tabela 4.2, para água superficial, e 4.3, para água de fundo.

Tabela 4.2. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas nas estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007.

<i>Estação</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
1	27,02	28,79	4,68	8,28	1,10	5,41	99,17	38,2	0,187 ± 0,028	0,006 ± 0,001	0,036 ± 0,006
2	27,10	25,71	4,80	8,24	0,61	10,20	86,00	30,8	0,168 ± 0,025	0,007 ± 0,001	0,051 ± 0,009
3	27,50	27,07	4,73	-	0,98	7,24	45,60	35,1	0,134 ± 0,020	0,010 ± 0,002	0,044 ± 0,008
4	27,63	25,65	4,52	8,25	0,81	3,06	50,20	26,3	0,197 ± 0,030	0,008 ± 0,002	0,049 ± 0,009
5	27,55	26,17	4,84	8,28	0,98	5,71	49,00	29,8	0,245 ± 0,037	0,011 ± 0,002	0,054 ± 0,010
6	30,08	15,37	3,96	7,83	1,56	75,59	21,00	27,6	0,120 ± 0,018	0,009 ± 0,002	0,064 ± 0,012
7	29,87	0,58	4,58	7,39	4,00	614,08	19,60	35,7	0,130 ± 0,019	0,012 ± 0,002	0,089 ± 0,016
8	29,81	0,04	5,08	7,28	4,38	535,43	10,00	54,5	0,202 ± 0,030	0,008 ± 0,002	0,127 ± 0,023
9	29,99	1,61	4,80	7,60	3,26	385,21	13,80	26,1	0,115 ± 0,017	0,008 ± 0,002	0,118 ± 0,021
10	29,72	2,49	4,56	8,08	2,89	358,13	12,60	63,5	0,197 ± 0,030	0,008 ± 0,002	0,118 ± 0,021
mínimo	27,02	0,04	3,96	7,28	0,61	3,06	10,00	26,1	0,115	0,006	0,036
quartil inf.	27,51	1,83	4,56	7,60	0,98	6,10	15,25	28,2	0,131	0,008	0,050
mediana	28,68	20,51	4,70	8,08	1,33	42,90	33,30	33,0	0,178	0,008	0,059
quartil sup.	29,86	26,05	4,80	8,25	3,16	378,44	49,90	37,6	0,197	0,010	0,111
máximo	30,08	28,79	5,08	8,28	4,38	614,08	99,17	63,5	0,245	0,012	0,127

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.3. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas nas estações espaciais entre Cananéia e Iguape no outono de 2007.

<i>Estação</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
1	27,77	30,80	4,60	8,30	0,85	8,42	79,33	52,4	0,245 ± 0,037	0,009 ± 0,002	0,076 ± 0,014
2	27,11	29,51	4,34	8,28	0,55	11,94	50,67	29,4	0,259 ± 0,039	0,008 ± 0,002	0,097 ± 0,017
3	26,00	30,94	4,34	8,39	0,71	8,72	59,20	27,7	0,269 ± 0,040	0,011 ± 0,002	0,106 ± 0,019
4	27,62	25,65	5,11	8,27	1,04	6,28	42,80	37,9	0,259 ± 0,039	0,020 ± 0,004	0,088 ± 0,016
5	27,60	26,19	4,94	8,29	0,98	4,69	41,60	27,4	0,341 ± 0,051	0,020 ± 0,004	0,081 ± 0,015
6	30,03	15,10	3,72	7,71	1,59	89,88	18,67	18,8	0,192 ± 0,029	0,017 ± 0,003	0,100 ± 0,018
7	29,65	0,86	4,42	7,32	3,59	459,35	19,00	33,7	0,230 ± 0,035	0,022 ± 0,004	0,155 ± 0,028
8	29,51	0,04	4,67	7,29	3,82	440,01	59,20	16,9	0,389 ± 0,058	0,024 ± 0,005	0,236 ± 0,042
9	29,75	2,10	4,92	7,48	3,03	374,90	10,00	26,0	0,341 ± 0,051	0,013 ± 0,003	0,190 ± 0,034
10	29,68	4,83	5,18	7,72	2,86	320,74	17,20	68,6	0,197 ± 0,030	0,015 ± 0,003	0,157 ± 0,028
mínimo	26,00	0,04	3,72	7,29	0,55	4,69	10,00	16,9	0,192	0,008	0,076
quartil inf.	27,61	2,78	4,36	7,54	0,88	8,49	18,75	26,4	0,234	0,012	0,090
mediana	28,64	20,37	4,63	7,99	1,32	50,91	42,20	28,5	0,259	0,016	0,103
quartil sup.	29,67	28,68	4,94	8,28	2,99	361,36	57,07	36,8	0,323	0,020	0,157
máximo	30,03	30,94	5,18	8,39	3,82	459,35	79,33	68,6	0,389	0,024	0,236

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

- Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico)

A temperatura da água apresentou-se um pouco mais baixa em Cananéia, sofrendo variação entre 26,00 °C e 27,77 °C, do que a encontrada em Iguape, com variação de 29,51 °C a 30,08 °C (Fig. 4.3a).

Em Cananéia, a água apresentou salinidade com valores entre 26,17 e 30,94. A estação 8, localizada no próprio Valo Grande, apresentou valor de salinidade mais baixo, 0,04, tanto em superfície como no fundo. Em fevereiro de 1958, com o Valo Grande aberto, e em estações de coleta na região de Cananéia próximas as estações 1 a 5 do presente trabalho, Kato (1966) observou valores de salinidade mais baixos, sobretudo no limite inferior, sofrendo variação entre 14,00 e 29,39. Durante o verão de 1992, desta vez com o Valo Grande fechado, Braga (1995), encontrou, em Cananéia, valores de salinidade mais altos do que o presente trabalho, entre 29,43 e 34,47. Durante o verão de 2003, com o Valo Grande novamente aberto, Aguiar (2005) encontrou durante o verão, na região entre o Mar de Cananéia e a Baía do Trapandé, valores de salinidade entre 8,05 e 32,10. Assim, os valores de salinidade observados em Cananéia, em situação onde o Vale Grande estava aberto, mostraram valores mais altos do que os observados por Aguiar (*op cit.*) durante o verão, evidenciando o fato de que no outono os valores pluviométricos não foram tão altos do que no verão.

O presente trabalho mostrou, em Iguape, valores de salinidade consideravelmente mais baixos, entre 0,04 e 4,83 (Fig. 4.3b), característicos de água doce, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Estes valores aproximam-se daqueles encontrados, durante o verão 2006, de por Barrera-Alba *et al.* (2009), porém são baixos em relação aos encontrados por Miyao *et al.* (1986) no Mar Pequeno na altura de Iguape, em janeiro de 1980, os quais variaram entre 18,0 e 18,6.

O teor de oxigênio dissolvido na água apresentou pouca variação, considerando os dois setores do sistema, sofrendo variação de 4,34 a 5,11 mL L⁻¹ em Cananéia e de 3,72 a 5,08 mL L⁻¹ em Iguape (Fig. 4.3c). Em Cananéia, Kato (1966) observou valores de oxigênio dissolvido mais elevados do que os encontrados neste trabalho, entre 4,82 e 5,56 mL L⁻¹. Braga (1995) encontrou valores próximos ao presente trabalho de oxigênio dissolvido, entre 3,35 e 5,11 mL L⁻¹. Os valores observados não caracterizam situação de hipoxia em nenhuma das regiões de estudo, apesar dos valores se mostrarem ligeiramente mais baixos em Iguape.

Os valores de pH mostraram-se mais elevados em Cananéia, onde sofreu pequena variação de 8,24 a 8,30. Em Iguape, os valores variaram entre 7,29 e 8,08. No setor sul do sistema, os valores de pH encontrados são mais próximos dos valores observados para água do mar, enquanto que no setor Norte, são mais típicos de água doce.

As condições hidrológicas, principalmente os valores de salinidade e pH, apresentaram variações correspondentes às diferenças esperadas entre as regiões de Cananéia e Iguape devido à influência da descarga de água doce do rio Ribeira de Iguape através do Valo Grande. A estação 6 apresentou, de um modo geral, condições hidrológicas e hidroquímicas intermediárias entre os dois setores do sistema.

Figura 4.3. Variação espacial da temperatura da água (a); salinidade (b); teor de oxigênio dissolvido (c) e pH (d) em Cananéia e Iguape, no outono de 2007. Dados de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazio).

- Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão

Os valores de fósforo inorgânico dissolvido encontrados em Cananéia foram mais baixos, entre 0,55 e 1,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, do que os obtidos em Iguape, os quais estiveram entre 1,56 e 4,38 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 4.4b). Estes valores são relativamente altos quando comparados quando comparados às zonas costeiras e mostram a presença de aportes terrestres. Em janeiro de 1980, com o Valo Grande fechado, Miyao *et al.* (1986) encontraram, no Mar Pequeno na altura de Iguape, valores mais baixos de fosfato dissolvido, na ordem de 0,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Também em situação do Valo Grande fechado, Braga (1995) encontrou, no verão de 1992, teores de fósforo inorgânico dissolvido mais baixos, entre 0,24 a 0,46 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Durante o verão de 2004, Aguiar (2005) encontrou, na região sul do sistema, valores similares de fósforo inorgânico dissolvido, entre 0,50 e 1,44 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os teores de silicato dissolvido apresentaram grande variação entre as duas regiões, com Cananéia apresentando valores entre 6,06 e 11,94 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e em Iguape valores entre 320,74 e 614,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 4.4a). Na porção sul do sistema, Cananéia, os valores de silicato foram bem menores que na região norte em função da forte influência do aporte terrestre realizado pelas águas do rio Ribeira de Iguape. No setor sul os valores encontrados por Braga (1995), durante o verão de 1992, situação onde o Valo Grande encontrava-se fechado, valores mais altos de silicato dissolvido, entre 0 e 314,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

As diferenças na concentração desses dois nutrientes introduzidos no sistema, sobretudo por contribuição terrestre, são devidas ao aporte de água do rio Ribeira de Iguape na região norte através do Valo Grande. Apesar da descarga do Valo Grande no setor norte, os valores de material em suspensão encontrados na região de Iguape não foram maiores do que aqueles encontrados em Cananéia, sofrendo variação de 10,00 a 59,20 mg m^{-3} no setor norte contra 45,60 a 99,17 mg m^{-3} no setor sul (Fig. 4.4c). O que pode ser explicado pela qualidade do material nos dois setores quanto ao tamanho da maior fração particulada presente nos dois setores do sistema. O material retido no filtro em Iguape se mostrou bem mais fino e colorido, podendo ser representado por uma fração muito fina com qualidade diferente da presente no setor sul do sistema.

Os valores de matéria orgânica em suspensão em Cananéia representaram de 26,3 a 52,4 % do total de material em suspensão. Em Iguape, os valores encontrados variaram entre 16,9 e 68,6 % do total de material em suspensão (Fig. 4.4c).

Figura 4.4. Variação espacial das concentrações de: fosfato dissolvido (a), silicato dissolvido (b), material em suspensão (c) e concentração de matéria orgânica no material em suspensão (d) em Cananéia e Iguape durante o outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazado).

- Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos.

Nos dois setores do sistema, as concentrações encontradas dos três analitos dissolvidos foram mais altas na água de fundo do que em água de superfície em todas as estações espaciais (Fig. 4.5a, b e c) indicando processos de associação com o sedimento de fundo como descrito por Bruland (1983), bem como a ressuspensão de material e processos bioquímicos associados.

De um modo geral, as concentrações dos três metais traço dissolvidos mostraram-se mais elevadas na porção norte do sistema, próximo à descarga do Valo Grande no Mar Pequeno em Iguape, onde a ação antrópica é mais evidente, revelada principalmente pelos dados de chumbo dissolvido (Fig. 4.5c).

O chumbo apresentou comportamento semelhante de variação em superfície e fundo nas estações espaciais (Fig. 4.5c). Nas estações 1, 2 e 3, próximas à Baía do Trapandé, no setor sul do sistema, as concentrações de cádmio na superfície e no fundo estiveram próximas, mostrando maior homogeneidade da coluna de água para este parâmetro.

O cádmio apresentou valores mais elevados na porção central, no Mar Pequeno, nas estações de 4 a 8 (Fig. 4.5b) e o zinco mostrou maior similaridade entre a porção sul e norte (Fig. 4.5a).

Figura 4.5. Variação espacial das concentrações de chumbo (a); cádmio (b) e zinco (c) dissolvidos na água em Cananéia e Iguape, durante o outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazio) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.

As concentrações de zinco dissolvido variaram de 0,115 a 0,389 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 4.5a). Estes valores são próximos aos observado em regiões consideradas de baixo impacto antrópico, como o estuário do Rio Lena (na Sibéria, Rússia), onde Martin *et al.* (1993) encontraram, na zona de mistura, valores entre 0,25 e 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$, e, também, mais baixos do que aqueles encontrados em regiões consideradas impactadas tal como o estuário do rio Scheldt (norte da França), onde valores entre 0,59 e 23,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos por Zwolsmann *et al.* (1997). No caso do estuário do rio Sena (França), valores também considerados altos, entre 1,63 e 13,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram descritos por

Chiffolleau *et al.*, (1994). Trabalho recente de Wang *et al.*, (2008), foram apresentados valores de zinco dissolvido entre 3,17 e 9,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ referentes ao estuário do rio Changjiang (nome tradicional do rio Yangtze, na China). Diante destes dados, os valores obtidos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape foram muito baixos, mesmo em sua porção norte, onde alguns valores de zinco foram mais acentuados, apresentando valor máximo nas águas de fundo da estação localizada no interior do Valo Grande (Fig. 4.5a, est. 8).

Os valores de zinco dissolvido encontrados são baixos, considerando os limites de 90 e 120 $\mu\text{g L}^{-1}$, propostos pela legislação ambiental dados pela Resolução CONAMA 357/2005, para águas salobras e doces, respectivamente, para as classes:

Classe 1:

- própria para consumo humano, após tratamento simplificado;
- proteção às comunidades aquáticas;
- recreação de contato primário, como natação e
- irrigação de hortaliças e frutas a serem consumidas cruas.

Classe 2:

- própria para consumo humano após tratamento convencional,
- proteção de comunidades aquáticas,
- recreação de contato primário,
- irrigação de hortaliças e frutas a serem consumidas cruas e de parques e jardins e
- pesca e aquicultura.

As concentrações encontradas de zinco dissolvido também são consideradas baixas de acordo com o proposto pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água própria para consumo humano que é abaixo de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os valores de cádmio dissolvido encontrados mostraram variação entre 0,006 e 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 4.5b), similares aos encontrados em regiões estuarinas consideradas de baixo e de médio impacto antrópico. Martin *et al.* (1993) encontraram, em 1989, no Rio Lena e zona de mistura, valores de cádmio entre 0,002 e 0,011 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Zwolsmann *et al.* (1997) encontraram, no Rio Scheldt e em sua desembocadura, valores de cádmio dissolvido entre 0,010 e 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$. Regiões de maior impacto ambiental

apresentaram valores entre 0,007 e 0,052 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Waeles *et al.*, 2005) no estuário Penzé (noroeste da França) e, entre 0,022 e 0,255 $\mu\text{g L}^{-1}$, no estuário do Sena (Chiffolleau *et al.*, 1994).

Igualmente aos teores de zinco dissolvido, as concentrações de cádmio dissolvido encontradas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape estão abaixo dos limites propostos pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras e doces de Classe 1 (5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e para Classe 2 (40 $\mu\text{g L}^{-1}$), e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água potável (abaixo de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$).

As concentrações de chumbo dissolvido na água apresentaram valores intermediários entre aquelas encontradas para o zinco e o cádmio, com variação de 0,028 a 0,147 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 4.5c), sendo consideravelmente mais baixas do que as encontradas por Chiffolleau *et al.* (2005), no estuário do Sena, entre 0,041 e 0,518 $\mu\text{g L}^{-1}$. Porém, os valores foram mais altos do que aqueles encontrados em região considerada de baixo impacto antrópico, como o Rio Lena e sua zona de mistura, onde os valores variaram entre 0,002 e 0,031 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Martin *et al.* (1993). Mesmo assim, são valores inferiores aos limites propostos pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras e doces de Classe 1 (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) e para Classe 2 (210 $\mu\text{g L}^{-1}$), e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água potável (abaixo de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$).

4.1.3 Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais.

De um modo geral, as concentrações de metais traço nas águas de superfície apresentaram valores menores que nas águas de fundo, onde a relação com os alguns parâmetros ambientais pareceu mais forte.

A distribuição dos teores de zinco em relação a diversos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos apresentaram correlações interessantes, como a apresentada com a salinidade e com o material em suspensão, no fundo, e mais fracas, com os nutrientes, em superfície, mostrando distinção de comportamento entre os setores norte e sul. A figura 4.6 a mostra que a distribuição do zinco dissolvido em função da salinidade contribui com a distinção entre duas regiões: norte (Iguape), formada pelas estações de 7 a 10, onde ocorrem os menores valores de salinidade, um setor intermediário na ponta

norte da Ilha de Cananéia (est. 6) e a região sul (Cananéia) composta pelas estações de 1 a 5 com maiores valores de salinidade.

Na região de Cananéia, o comportamento do teor de zinco dissolvido em função da salinidade apresentou correlação negativa tanto em águas de superfície ($R = -0,20$) como nas águas de fundo ($R = -0,54$), mostrando a influência dos aportes do metal associado às águas menos salinas. Em Iguape, a correlação no fundo também se mostrou negativa com a salinidade ($R = -0,68$), que deve ser observada com cuidado, pois as variações de salinidade no setor norte foram mínimas e o sistema foi praticamente observado sob influência de água doce, com salinidade inferior a 5. No setor norte os pontos de coleta estiveram mais próximos à influência do Valo Grande, eliminando a presença da água salina e salobra neste setor do sistema, onde se obtiveram os mais altos os valores de zinco, sobretudo, associados às águas de fundo.

O zinco atua como elemento micronutriente em processos biológicos, apresentando similaridade de comportamento com o fosfato dissolvido que é considerado um nutriente principal à formação de matéria orgânica marinha. Este comportamento foi sinalizado em ambas as regiões, as quais apresentaram correlação positiva entre estes parâmetros, sendo mais acentuada no fundo, em Iguape (Fig. 4.6b).

A correlação do teor de zinco com o silicato dissolvido, também considerado nutriente principal, em Cananéia apresentou-se negativa: moderada em superfície ($R = -0,44$) e forte no fundo ($R = -0,65$). Em Iguape, esta correlação foi mais pronunciada, e negativa, nas águas de superfície ($R = -0,70$) do que de fundo, onde foi fraca e positiva ($R = 0,38$) (Fig. 4.6c). Nesta região, os valores de silicato foram bastante altos, sob a influência do aporte fluvial. Este fato pode indicar que estes elementos tenham a mesma origem pelo aporte do Rio Ribeira de Iguape, via Valo Grande, bem como seu comportamento biológico de assimilação, na produção primária de matéria orgânica mais evidente no setor sul, onde os valores são mais modestos.

Em Iguape, as concentrações de zinco mostraram correlações fortes com o material em suspensão: forte e negativa em na superfície ($R = -0,70$) e forte e positiva ($R = 0,61$) no fundo (Fig. 4.6d). Apesar da quantidade de material particulado presente na fração maior que $0,45 \mu\text{m}$ não ter sido tão abundante quanto em Cananéia, era visível a presença de fração muito fina no sistema, pois a água no Valo Grande apresentava cor marrom. Apesar disto, a presença deste material muito fino fez com que os valores de MES encontrados em Iguape fossem mais baixos. No caso da região de Cananéia, foram observados maiores valores de material em suspensão e correlação ligeiramente

negativa nas águas de fundo, onde a chance de dessorção a partir do material particulado em suspensão aumenta (Oshnesorge & Wilhelm, 1991), associada às variações de maré e salinidade que são mais importantes nesta região do que em Iguape.

Figura 4.6. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade (a); fosfato inorgânico dissolvido (b); silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d) no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazio) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.

As correlações entre o cádmio dissolvido e a salinidade (Fig. 4.7a), teor de fosfato dissolvido (Fig. 4.7b) e silicato dissolvido (Fig. 4.7c) mostraram importantes correlações, sobretudo na águas de fundo. A diferença de salinidade entre as porções sul, em Cananéia, e norte, em Iguape, mostra uma distinção bem marcada entre as duas regiões. Um ponto intermediário, localizado na junção entre o mar de Cananéia e o mar de Cubatão, ao final da ilha de Cananéia, representado pela estação 6, aparece na região central da figura 4.7a.

A distribuição concentração da concentração de cádmio em função da salinidade (Fig. 4.7a) apresentou, tanto em Iguape, como em Cananéia, uma correlação negativa, evidenciando processos de remoção (ou diluição) deste elemento com o aumento da salinidade. Como o cádmio não apresenta aportes representativos na região e não apresenta atividade positiva em processos de assimilação biológica, que assegurariam sua remoção, os processos físicos e químicos ambientais parecem contribuir com a sua permanência em baixas concentrações na coluna de água.

Em relação ao comportamento do cádmio em função do fosfato dissolvido encontraram-se correlações positivas em ambas as regiões (Fig. 4.7b). Da mesma forma, o cádmio apresentou correlações positivas com o silicato dissolvido nas porções norte e sul e, mais notáveis no fundo do que em superfície (Fig. 4.7c). Esta correlação positiva parece estar ligada ao comportamento do cádmio associando-se ao material particulado e a origem terrestre dos dois nutrientes estudados (fosfato e silicato) do que ao envolvimento biológico, como já explicado.

O aumento do teor de cádmio com o fosfato e o silicato dissolvidos pode evidenciar, em Iguape, o aporte dos elementos pelo rio Ribeira de Iguape através do Valo Grande. De acordo com Stoeppler (1991), nos EUA, as duas maiores fontes de cádmio para o meio aquosos foram processos ativos e desativados de mineração de chumbo e zinco, o que pode estar ocorrendo também pelo Valo Grande, mas em concentrações muito baixas, pelo menos na fase dissolvida.

Em Iguape, a correlação com o cádmio e material em suspensão foi positiva, para o fundo, mas praticamente inexistente para superfície (Fig. 4.7d). O alto valor de material em suspensão nas águas de fundo para fundo da estação 8 (em destaque na figura *op cit.*) colocou este ponto dentro do grupo de Cananéia, apesar de estar dentro do Valo Grande, em Iguape. Em Cananéia, as correlações foram negativas para fundo e para a superfície, sugerindo processos de dessorção com o aumento da quantidade de material em suspensão.

Figura 4.7. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido com a salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d), no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazio) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.

O comportamento do chumbo apresentou correlações com parâmetros hidrológicos e hidroquímicos um pouco mais intensas do que os outros metais traço considerados neste trabalho (Fig. 4.8a, b e c). A mais importante encontrada foi a

correlação negativa com a salinidade na região de Iguape, sobretudo em relação à água de fundo, enquanto que em Cananéia, a correlação foi ligeiramente negativa com a água de superfície. (Fig. 4.8a).

A correlação do chumbo com o fosfato dissolvido mostrou-se com tendência ligeiramente negativa para a água de superfície e um pouco variável na água de fundo, para a região de Cananéia. Na região de Iguape, os valores de fósforo, mais altos, mostraram correlações positivas com o chumbo, tanto para água de superfície como água de fundo, o que pode evidenciar associação entre os aportes de fósforo e chumbo nesta região (Fig. 4.8b).

De forma análoga, a correlação do chumbo com o silicato dissolvido é mais forte em Iguape, mostrando valores mais altos de silicato e, relativamente, também de chumbo. Em Cananéia, há uma maior distinção entre os valores de superfície e aqueles encontrados no fundo para os teores de chumbo, com correlação positiva encontrada no fundo (Fig. 4.8c).

Os valores da concentração de chumbo associados ao material em suspensão apresentaram correlação negativa em Cananéia para água superficial. Em todas as outras situações não houve correlação apreciável.

O aumento da disponibilidade de metais traço dissolvidos, principalmente chumbo, com o aumento da salinidade pode evidenciar um processo de redistribuição deste metal por processos físico químicos de dessorção incentivados pelo aumento da salinidade (Ewers & Schlupköter, 1991 e Bianchi, 2006). Já as correlações positivas com os nutrientes estudados, podem ser mais indicativas dos aportes destes metais via Valo Grande do que do comportamento conservativo dos mesmos.

De um modo geral, existe um comportamento diferenciado dos metais-traço dissolvidos nos dois sistemas estudados, que leva em consideração as diferenças de salinidade como característica dos dois setores, e em qual deles, esta variação mostra a influência dos movimentos de maré nos processos físicos e químicos que ocorrem, sobretudo, nas águas de fundo. O zinco apresentou os valores mais altos em todo o sistema, independentemente da salinidade, nutrientes e material em suspensão, sobretudo em águas superficiais. O cádmio apresentou valores mais baixos, acompanhando o fosfato e o silicato no norte do sistema. O chumbo mostrou valores bem maiores em Iguape, o que mostra preocupação com o seu ciclo biogeoquímico no

setor norte do sistema e ao longo do rio e bacia hidrográfica em associação com a fase particulada e influência antrópica.

Figura 4.8. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido com a salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d), no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, outono de 2007. Valores de superfície (losango cheio) e de fundo (losango vazio) com destaque para a estação 8, no Valo Grande.

4.1.4 Análises estatísticas.

Para evidenciar as diferenças entre as regiões sul, Cananéia, e norte, Iguape, e os parâmetros ambientais que influenciam nestas diferenças, foi gerada uma matriz de similaridade pelas distâncias euclidianas a partir dos dados, normalizados por $\log(X + 1)$, das águas de fundo (Tab. 4.4).

Tabela 4.4. Matriz de similaridade entre as estações espaciais com os dados de água de fundo. Distâncias euclidianas normalizadas usando $\log(X + 1)$.

<i>Estação</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
<i>1</i>										
<i>2</i>	1,82									
<i>3</i>	2,28	1,11								
<i>4</i>	2,59	2,91	2,83							
<i>5</i>	3,16	2,96	2,78	1,52						
<i>6</i>	4,92	4,21	4,66	4,73	4,81					
<i>7</i>	5,75	5,64	5,87	4,94	5,26	3,61				
<i>8</i>	7,07	6,72	6,70	6,12	5,77	5,75	3,73			
<i>9</i>	5,90	5,48	5,82	5,17	5,06	4,63	2,95	3,74		
<i>10</i>	4,73	5,21	5,61	4,26	5,13	4,86	3,02	5,61	3,49	

A partir desta tabela, foi gerado um dendograma das distâncias hierárquicas das estações e uma série de gráficos MDS mostrando a contribuição de alguns parâmetros na caracterização das regiões norte e sul.

O dendograma (Fig. 4.9 a) e o MDS das estações de coleta (Fig. 4.9 b) mostram claramente dois agrupamentos principais, Cananéia e Iguape, com uma estação, a número 6, intermediária entre as regiões norte e sul. Apesar de agrupada junto com as estações de Cananéia, a estação 6 encontra-se em uma hierarquia mais afastada. Para a região de Cananéia, os gráficos mostram similaridades entre as estações no Mar de Cananéia, principalmente entre as estações 2 e 3 e entre as estações 4 e 5. A estação 1, na Baía do Trapandé, apresentou uma maior diferenciação entre as demais. Em Iguape, os gráficos apresentam um agrupamento entre as estações 7 e 9, com maior diferenciação das estações 10 e, principalmente a estação 8, no interior do Valo Grande.

Figura 4.9. Análises estatísticas com os parâmetros da água de fundo para as estações espaciais durante o outono de 2007: dendograma com as distâncias hierárquicas entre as estações espaciais (a) e MDS com os agrupamentos das estações (b).

Inserindo-se a visualização da contribuição individual de alguns parâmetros no gráfico MDS, nota-se, mais claramente a diferenciação dos dois ambientes. Para a salinidade, a influência do aporte de água doce do Valo Grande, principalmente na porção norte, cai à medida que as estações se afastam em direção sul aproximando-se da Baía do Trapandé (Fig. 4.10a).

A contribuição do fosfato (Fig. 4.10b) e do silicato (Fig. 4.10c) na hierarquização das estações evidencia o enriquecimento da porção norte, com maior contribuição da estação 8, no Valo Grande, influenciando mais diretamente nas estações em direção ao Sul, estações 7 e 6, do que ao Norte, estações 9 e 10.

O gráfico O material em suspensão (Fig. 4.10d) mostra uma grande contribuição na estação 8, no Valo Grande, diferindo do resto da porção Norte. Na porção Sul, apresentou maior uniformidade, com maior contribuição na estação 1, na Baía do Trapandé.

Figura 4.10. MDS com os agrupamentos das estações e influência de alguns parâmetros: salinidade (a), fosfato inorgânico dissolvido (b), silicato dissolvido (c) e material em suspensão (d).

Para os metais em estudo, zinco, cádmio e chumbo, as contribuições apresentaram variações diferenciadas entre eles, apesar dos maiores valores apresentarem-se na estação 8, no Valo Grande. O zinco apresentou maior uniformidade nas estações da porção Sul, porém, com maior diferenciação entre Cananéia e Iguape (Fig. 4.11a). O cádmio mostrou maior uniformidade de contribuição na hierarquização das estações, com menor influência próximo a Baía do Trapandé (est. de 1 a 3) e maior nas estações próximas ao Valo Grande (est. 7 e 8) (Fig. 4.11b). O chumbo mostrou uma maior influência na separação das estações entre as regiões norte e sul, mostrando sua maior contribuição nas estações de Iguape, principalmente a estação 8, no interior do Valo Grande, e estação 9, na sua desembocadura no Mar Pequeno. (Fig. 4.11c).

Figura 4.11. MDS com os agrupamentos das estações e influência dos teores de metais traço dissolvidos: zinco (a), cádmio (b) e chumbo (c).

A análise dos componentes principais (PCA) com os dados para água de fundo das estações espaciais de outono de 2007, com os valores normalizados por $\log(X + 1)$ apresenta dois fatores principais correspondentes a uma porcentagem de variância de 72,79 %, sendo 56,49 % para o primeiro e 16,30 % para o segundo fator (Tab. 4.5).

Tabela 4.5. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações de outono de 2007 normalizados por $\log(X + 1)$.

Parâmetro	Sigla	Fator 1 56,49 %	Fator 2 16,30 %
Temperatura	T	-0,864	0,299
Salinidade	S	0,994	-0,099
O.D.	OD	-0,143	0,077
pH	pH	0,977	-0,020
Fosfato	P	-0,982	0,012
Silicato	Si	-0,963	0,037
MES	MES	0,600	-0,458
MO	MO	0,136	0,771
Zinco	Zn	-0,251	-0,862
Cádmio	Cd	-0,620	-0,285
Chumbo	Pb	-0,889	-0,239

O gráfico da análise dos componentes principais para estes dados (Fig. 4.12) mostra um comportamento um pouco diferenciado, apesar de estarem representados no

mesmo quadrante, do zinco em relação ao cádmio e chumbo, possivelmente devido ao seu comportamento como micronutriente. Dos três metais analisados, o chumbo apresentou maior correlação com o fósforo e silicato, indicadores de aporte terrestre, seguido pelo cádmio e, por último, o zinco.

Figura 4.12. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo das estações espaciais de outono de 2007.

4.2 Variação sazonal (outono e primavera) de estações fixas em Cananéia

4.2.1 Parâmetros Climatológicos

- Pluviosidade

A pluviosidade relativa ao período de 7 dias anteriores as amostragens da estação fixa de outono em Cananéia, no dia 10 de abril, apresentou precipitação úmida nos dias 4 a 8 e no dia 10 de abril, somando 33,5 mm. No dia 4 de abril, ocorreu o maior evento de precipitação úmida, com 21,8 mm (Fig. 4.13a). Nos 7 dias anteriores as amostragens da estação fixa de primavera em Cananéia, no dia 30 de outubro, foi observada precipitação úmida nos dias 24 a 29, somando 20,3 mm. Nos dias 24 e 25 ocorreram os maiores eventos, com 7,5 e 6,5 mm respectivamente (Fig. 4.13b).

Figura 4.13. Pluviosidade diária (em milímetros) medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas das estações fixas de Cananéia durante o outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b).

- Cobertura do Céu, Profundidade do Disco de Secchi e Coeficiente de Extinção.

Os dados de penetração da luz durante o período de coleta das estações fixas de Cananéia durante o outono e primavera de 2007 estão apresentados na tabela 4.6. A profundidade da penetração do disco de Secchi foi mais uniforme e maior durante o outono do que a primavera. Apesar da maior quantidade de precipitação úmida total precedendo a amostragem de outono, a transparência nos dias de amostragem foi maior, talvez devido à qualidade e quantidade de material em suspensão presente no sistema.

Durante o outono, os maiores valores de penetração do disco de Secchi foram observados entre 15h00 e 17h00, coincidentes com o período de maré mais vazante. Às 11h00 ocorreu um pico de maior transparência da água, com a profundidade do disco de Secchi atingindo 3,5 m, em preamar. Durante a coleta, o céu permaneceu bastante encoberto até perto do pôr-do-sol.

Durante a primavera, houve uma maior flutuação na profundidade do Disco de Secchi, com os menores valores associados ao início da descida de maré.

Tabela 4.6. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929). Dados para as estações fixas em Cananéia durante o outono e primavera de 2007.

Período	Horário	Profundidade do Disco de Secchi (m)	Coeficiente de Extinção (m^{-1})	Cobertura do Céu
Outono 10/4/2007	08h00	3,0	0,6	7/8
	09h00	3,1	0,5	7/8
	10h00	2,5	0,7	7/8
	11h00	3,5	0,5	4/8
	12h00	2,3	0,7	7/8
	13h00	2,7	0,6	7/8
	14h00	3,0	0,6	8/8
	15h00	3,3	0,5	7/8
	16h00	3,2	0,5	7/8
	17h00	3,4	0,5	7/8
	18h00	3,0	0,6	2/8
	19h00	-	-	-
	20h00	-	-	-
Primavera 30/10/2007	10h30	2,0	0,9	8/8
	11h30	1,5	1,2	7/8
	12h30	1,6	1,1	7/8
	13h30	3,0	0,6	8/8
	14h30	2,5	0,7	8/8
	15h30	3,0	0,6	8/8
	16h30	2,5	0,7	8/8
	17h30	2,5	0,7	8/8
	18h30	2,3	0,7	8/8
	19h30	1,8	0,9	-
	20h30	-	-	-
	21h30	-	-	-
	22h30	-	-	-

- Maré

A figura 4.14 mostra os períodos de coleta junto à curva de maré durante as estações fixas de Cananéia durante o outono e primavera, com destaque aos horários de amostragem.

Durante o outono, as coletas da estação fixa foram realizadas durante o período próximo a maré de quadratura, onde a amplitude atingiu 40 cm, com o pico de maré cheia às 10h00 e de maré baixa às 17h00 (Fig. 4.14a).

Durante a primavera, as coletas da estação fixa foram realizadas durante o período posterior a quadratura, apresentando amplitude de maré de 65 cm. A curva de maré apresentou duas estofas de maré enchente, ao 12h30min e 18h30min, com uma

pequena anomalia às 16h30min. A maré começou a vazar efetivamente a partir das 19h00 (Fig. 4.14b).

Figura 4.14. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações fixas em Cananéia durante o outono de 2007(a) e primavera de 2007 (b).

4.2.2 Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos.

Os dados hidrológicos e hidroquímicos obtidos nas estações fixas em Cananéia durante o outono encontram-se nas tabelas 4.7 e 4.8, para superfície e fundo respectivamente, e durante a primavera, nas tabelas 4.9 e 4.10, para superfície e fundo respectivamente.

Tabela 4.7. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Cananéia no outono de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
08:00	26,90	28,88	4,30	8,15	0,85	6,93	53,00	19,80	37,4	0,062 ± 0,009	0,006 ± 0,001	0,063 ± 0,011
09:00	26,90	28,96	4,62	8,21	0,59	7,58	48,78	16,94	34,7	0,110 ± 0,017	0,005 ± 0,003	0,048 ± 0,009
10:00	26,91	28,98	4,67	8,15	1,20	11,63	66,36	22,73	34,2	0,139 ± 0,021	0,003 ± 0,002	0,078 ± 0,014
11:00	27,20	28,78	4,71	8,13	0,69	10,26	52,55	19,02	36,2	0,245 ± 0,037	0,004 ± 0,002	0,083 ± 0,015
12:00	27,15	29,23	4,65	8,22	0,80	13,40	55,68	19,32	34,7	0,192 ± 0,029	0,005 ± 0,002	0,122 ± 0,022
13:00	27,15	28,89	4,70	8,19	0,80	11,50	53,95	20,00	37,1	0,427 ± 0,064	0,005 ± 0,002	0,115 ± 0,021
14:00	27,20	28,05	4,16	8,15	0,89	11,18	46,50	16,75	36,0	0,307 ± 0,046	0,007 ± 0,002	0,073 ± 0,013
15:00	27,19	27,37	4,25	8,13	1,27	8,56	55,00	14,74	26,8	0,288 ± 0,043	0,013 ± 0,001	0,023 ± 0,004
16:00	27,29	27,18	4,27	8,19	1,04	8,69	46,22	11,11	24,0	0,350 ± 0,053	0,007 ± 0,002	0,018 ± 0,003
17:00	27,30	26,90	5,10	8,20	0,89	10,98	54,47	18,68	34,3	0,245 ± 0,037	0,011 ± 0,001	0,003 ± 0,001
18:00	27,37	26,76	5,13	7,94	1,29	7,32	47,11	17,56	37,3	0,197 ± 0,030	0,010 ± 0,001	0,025 ± 0,005
19:00	27,14	27,63	5,02	7,98	0,81	9,08	46,22	14,67	31,7	0,173 ± 0,026	0,003 ± 0,002	0,029 ± 0,005
20:00	26,95	27,28	4,77	8,05	0,93	7,97	37,11	9,56	25,7	0,163 ± 0,024	0,010 ± 0,001	0,031 ± 0,006
mínimo	26,90	26,76	4,16	7,94	0,59	6,93	37,11	9,56	24,0	0,062	0,003	0,003
quartil inf.	26,95	27,28	4,30	8,13	0,80	7,97	46,50	14,74	31,7	0,163	0,005	0,025
mediana	27,15	28,05	4,67	8,15	0,89	9,08	52,55	17,56	34,7	0,197	0,006	0,048
quartil sup.	27,20	28,89	4,77	8,19	1,04	11,18	54,47	19,32	36,2	0,288	0,010	0,078
máximo	27,37	29,23	5,13	8,22	1,29	13,40	66,36	22,73	37,4	0,427	0,013	0,122

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.8. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Cananéia no outono de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>* Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
08:00	27,10	29,47	4,54	8,21	0,71	12,68	51,04	19,38	38,0	0,154 ± 0,023	0,012 ± 0,002	0,013 ± 0,002
09:00	27,11	32,55	4,39	8,22	0,59	7,65	74,40	22,40	30,1	0,158 ± 0,024	0,006 ± 0,004	0,090 ± 0,016
10:00	27,11	32,21	4,39	8,21	0,45	12,16	60,74	20,19	33,2	0,149 ± 0,022	0,009 ± 0,004	0,175 ± 0,032
11:00	27,11	31,85	4,41	8,26	0,73	12,61	57,80	19,80	34,3	0,264 ± 0,040	0,010 ± 0,004	0,157 ± 0,028
12:00	26,89	31,72	4,61	8,31	1,05	13,59	70,73	29,51	41,7	0,254 ± 0,038	0,011 ± 0,004	0,116 ± 0,021
13:00	27,11	30,90	4,48	8,27	0,56	14,71	64,67	27,56	42,6	0,509 ± 0,076	0,007 ± 0,003	0,093 ± 0,017
14:00	27,13	31,57	4,34	8,22	0,66	14,58	54,89	30,89	56,3	0,427 ± 0,064	0,011 ± 0,003	0,109 ± 0,020
15:00	27,14	31,05	4,41	8,22	0,79	11,83	46,67	18,00	38,6	0,389 ± 0,058	0,012 ± 0,005	0,068 ± 0,012
16:00	27,13	31,44	4,42	8,27	-	-	58,22	21,11	36,3	0,370 ± 0,055	0,013 ± 0,005	0,070 ± 0,013
17:00	27,11	31,01	4,33	8,27	0,56	13,33	52,67	17,11	32,5	0,259 ± 0,039	0,013 ± 0,004	0,063 ± 0,011
18:00	27,10	26,99	4,45	8,03	0,95	7,91	44,89	12,00	26,7	0,226 ± 0,034	0,024 ± 0,003	0,004 ± 0,001
19:00	27,10	31,40	4,37	8,05	0,46	9,54	55,25	13,75	24,9	0,235 ± 0,035	0,011 ± 0,004	0,070 ± 0,013
20:00	27,10	27,31	4,52	8,12	0,85	8,10	48,89	14,89	30,5	0,216 ± 0,032	0,012 ± 0,003	0,052 ± 0,009
mínimo	26,89	26,99	4,33	8,03	0,45	7,65	44,89	12,00	24,9	0,149	0,006	0,004
quartil inf.	27,10	30,90	4,39	8,21	0,56	9,18	51,04	17,11	30,5	0,216	0,010	0,063
mediana	27,11	31,40	4,41	8,22	0,69	12,39	55,25	19,80	34,3	0,254	0,011	0,070
quartil sup.	27,11	31,72	4,48	8,27	0,80	13,40	60,74	22,40	38,6	0,370	0,012	0,109
máximo	27,14	32,55	4,61	8,31	1,05	14,71	74,40	30,89	56,3	0,509	0,024	0,175

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.9. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Cananéia na primavera de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ (μg.L⁻¹)</i>	<i>* Cd²⁺ (μg.L⁻¹)</i>	<i>* Pb²⁺ (μg.L⁻¹)</i>
10:30	24,47	27,10	5,63	7,99	0,39	0,16	65,88	20,59	31,3	0,040 ± 0,006	0,003 ± 0,000	0,013 ± 0,002
11:30	24,60	27,01	5,43	8,05	0,55	7,24	76,00	22,50	29,6	0,057 ± 0,009	0,005 ± 0,001	0,009 ± 0,002
12:30	24,59	27,14	5,32	8,06	0,51	6,50	69,50	21,00	30,2	0,075 ± 0,011	0,002 ± 0,000	0,017 ± 0,003
13:30	24,59	28,23	5,25	8,06	0,43	10,41	73,50	23,00	31,3	0,215 ± 0,032	0,002 ± 0,000	0,027 ± 0,005
14:30	24,37	29,75	5,13	8,09	0,38	14,55	78,75	25,00	31,7	0,168 ± 0,025	0,001 ± 0,000	0,059 ± 0,011
15:30	24,59	29,77	5,29	8,09	0,37	13,09	79,50	26,50	33,3	0,225 ± 0,034	0,002 ± 0,000	0,086 ± 0,015
16:30	24,92	28,03	5,53	8,10	0,40	11,63	77,75	27,75	35,7	0,198 ± 0,030	0,002 ± 0,000	0,084 ± 0,015
17:30	24,74	27,27	5,75	8,10	0,47	13,90	92,29	31,71	34,4	0,146 ± 0,022	0,003 ± 0,000	0,068 ± 0,012
18:30	23,53	27,27	5,56	8,09	0,43	10,00	73,14	30,86	42,2	0,131 ± 0,020	0,003 ± 0,000	0,071 ± 0,013
19:30	24,74	27,30	5,42	8,06	0,30	-	97,20	35,60	36,6	0,235 ± 0,035	0,004 ± 0,000	0,080 ± 0,014
20:30	24,61	29,01	5,02	8,02	0,10	14,42	66,25	20,50	30,9	0,295 ± 0,044	0,002 ± 0,000	0,086 ± 0,015
21:30	24,72	26,50	5,47	8,08	0,13	10,29	66,50	11,50	17,3	0,123 ± 0,018	0,004 ± 0,000	0,076 ± 0,014
22:30	24,69	25,80	5,38	8,07	0,48	12,88	68,25	23,25	34,1	0,143 ± 0,021	0,002 ± 0,000	0,026 ± 0,005
mínimo	23,53	25,80	5,02	7,99	0,10	0,16	65,88	11,50	17,3	0,040	0,001	0,009
quartil inf.	24,59	27,10	5,29	8,06	0,37	9,31	68,25	21,00	30,9	0,123	0,002	0,026
mediana	24,60	27,27	5,42	8,07	0,40	11,02	73,50	23,25	31,7	0,146	0,002	0,068
quartil sup.	24,72	28,23	5,53	8,09	0,47	13,29	78,75	27,75	34,4	0,215	0,003	0,080
máximo	24,92	29,77	5,75	8,10	0,55	14,55	97,20	35,60	42,2	0,295	0,005	0,086

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.10. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Cananéia na primavera de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL/L)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>Silicato ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>MES (mg m^{-3})</i>	<i>MO (mg m^{-3})</i>	<i>MO (%)</i>	<i>* Zn²⁺ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)</i>	<i>* Cd²⁺ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)</i>	<i>* Pb²⁺ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)</i>
10:30	24,24	29,63	5,63	8,03	0,48	10,73	94,50	28,25	29,9	0,130 $\pm$ 0,020	0,007 $\pm$ 0,001	0,055 $\pm$ 0,010
11:30	24,42	28,01	4,86	8,05	0,52	8,46	97,75	26,25	26,9	0,126 $\pm$ 0,019	0,012 $\pm$ 0,001	0,044 $\pm$ 0,008
12:30	22,48	29,32	4,94	8,05	0,46	14,39	95,75	27,75	29,0	0,231 $\pm$ 0,035	0,008 $\pm$ 0,001	0,049 $\pm$ 0,009
13:30	24,87	29,47	5,01	8,07	0,47	13,50	86,75	23,75	27,4	0,256 $\pm$ 0,038	0,007 $\pm$ 0,001	0,095 $\pm$ 0,017
14:30	24,20	30,40	5,02	8,10	0,42	13,90	87,75	28,25	32,2	0,288 $\pm$ 0,043	0,006 $\pm$ 0,001	0,134 $\pm$ 0,024
15:30	24,30	30,70	5,20	8,10	0,43	12,93	76,50	28,00	36,6	0,274 $\pm$ 0,041	0,005 $\pm$ 0,001	0,135 $\pm$ 0,024
16:30	24,45	28,54	5,11	8,08	0,39	13,50	75,25	22,75	30,2	0,309 $\pm$ 0,046	0,010 $\pm$ 0,001	0,118 $\pm$ 0,021
17:30	24,40	28,93	5,21	8,03	0,42	10,57	102,86	82,57	80,3	0,222 $\pm$ 0,033	0,009 $\pm$ 0,001	0,114 $\pm$ 0,021
18:30	22,95	28,06	5,09	8,08	0,38	12,76	98,29	30,86	31,4	0,220 $\pm$ 0,033	0,010 $\pm$ 0,001	0,100 $\pm$ 0,018
19:30	24,40	29,57	4,95	8,08	0,37	-	39,43			0,228 $\pm$ 0,034	0,011 $\pm$ 0,001	0,111 $\pm$ 0,020
20:30	24,33	30,34	5,34	8,07	0,12	9,90	59,40	12,00	20,2	0,159 $\pm$ 0,024	0,012 $\pm$ 0,001	0,135 $\pm$ 0,024
21:30	24,59	29,09	5,52	8,07	0,17	6,76	70,00	22,00	31,4	0,176 $\pm$ 0,026	0,011 $\pm$ 0,001	0,133 $\pm$ 0,024
22:30	24,53	28,14	4,88	8,04	0,36	7,71	101,25	26,00	25,7	0,187 $\pm$ 0,028	0,009 $\pm$ 0,001	0,111 $\pm$ 0,020
mínimo	22,48	28,01	4,86	8,03	0,12	6,76	39,43	12,00	20,2	0,126	0,005	0,044
quartil inf.	24,24	28,54	4,95	8,05	0,37	9,54	75,25	23,50	27,2	0,176	0,007	0,095
mediana	24,40	29,32	5,09	8,07	0,42	11,75	87,75	27,00	30,1	0,222	0,009	0,111
quartil sup.	24,45	29,63	5,21	8,08	0,46	13,50	97,75	28,25	31,6	0,256	0,011	0,133
máximo	24,87	30,70	5,63	8,10	0,52	14,39	102,86	82,57	80,3	0,309	0,012	0,135

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

- Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico).

A variação temporal da temperatura nas coletas de outono apresentou valores entre 26,89 e 27,37°C, com valor mediano de 27,15°C em superfície e 27,11°C no fundo (Fig. 4.15a). Neste período, a temperatura de superfície apresentou maiores valores entre as 11h00 e 18h00 devido à incidência de radiação solar, mesmo através da cobertura do céu. Durante a primavera, a temperatura sofreu variação de 22,48 a 24,92°C, com valor mediano de 24,60°C em superfície e 24,40°C no fundo. As 18h30h houve uma queda de temperatura na superfície e nas águas de fundo (Fig. 4.15b).

Nas coletas de outono, a temperatura da água apresentou-se mais alta e com menor amplitude de variação, tanto em superfície como no fundo, do que as temperaturas de primavera (Fig. 4.15c).

Figura 4.15. Variação temporal da temperatura da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A variação temporal da salinidade durante as coletas de outono apresentou valor mínimo de 26,76 e máximo de 32,55, com valor mediano de 28,05 em superfície e 31,40 no fundo (Fig. 4.16a). Neste período, o perfil de salinidade de fundo apresentou valores crescentes até às 9h00, coincidente com o pico de maré alta. Após este horário, ocorreu diminuição até às 18h00 acompanhando a maré vazante. Durante o outono, houve uma marcada estratificação halina durante quase todo o período de amostragem, exceto no início e no final. Durante a primavera, a salinidade sofreu variação de 25,80 a 30,70, com valor mediano de 27,27 na superfície e 29,32 no fundo (Fig. 4.16b). O perfil

de salinidade de primavera apresentou valores mais altos no fundo e em superfície, às 14h30min e 20h30min, acompanhando, com defasagem de 1 hora os picos de cheia de maré.

Os valores de salinidade encontrados estão de acordo com valores esperados para águas salobras e apresentaram valores um pouco maiores e mais uniformes durante o outono do que os encontrados na primavera. Todos os valores encontrados estão abaixo de 35, e os maiores foram encontrados no fundo em ambos os períodos, com destaque para uma maior estratificação halina no período de outono (Fig. 4.16c).

Figura 4.16. Variação temporal da salinidade da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A distribuição temporal do teor de oxigênio dissolvido na água durante as coletas de outono apresentou valor mínimo de 4,16 e máximo de 5,13 mL L⁻¹, com valor mediano de 4,67 em superfície e 4,41 mL L⁻¹ no fundo (Fig. 4.17a). Neste período, os teores de oxigênio dissolvido mantiveram-se mais altos no fundo do que em superfície entre o final no final da maré vazante, entre as 14h00 e 16h00. Durante a amostragem de primavera, a variação foi de 4,86 a 5,75 mL L⁻¹, com valor mediano de 5,42 mL L⁻¹ em superfície e 5,09 mL L⁻¹ no fundo (Fig. 4.17b). O perfil de oxigênio dissolvido neste período apresentou-se com inversões de concentração entre fundo e superfície a partir das 19h30min, durante a maré vazante.

Os teores de oxigênio dissolvido apresentaram-se maiores durante a primavera do que no outono, apresentando tendência de menores concentrações no fundo (Fig. 4.17c). Nos dois períodos, os valores de oxigênio dissolvido apresentaram, em

alguns pontos, teores ligeiramente maiores no fundo em relação à superfície. Os valores encontrados para o oxigênio dissolvido não caracterizam situação de hipoxia.

Figura 4.17. Variação temporal do teor de oxigênio dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A distribuição temporal dos teores de pH mostra uma variação de 7,94 a 8,31, com valor mediano de 8,15 em superfície e 8,22 no fundo (Fig.4.18a). O teor do pH apresentou valores mais baixos com defasagem de 1 hora em relação a estufa de maré vazante, às 17h00. Na primavera, os valores variaram de 7,99 a 8,10, com valor mediano de 8,07 em superfície e fundo (Fig. 4.18b). Neste período, os teores de pH apresentaram inversão, com maiores valores em superfície, nos momentos de maré vazante, às 17h00 e 21h00.

Os valores de pH apresentaram valores mais altos e mais dispersos durante o outono do que na primavera. Durante o outono, os valores em superfície apresentaram-se um pouco mais altos do que no fundo (Fig. 4.18c). Os valores de pH encontrados nos dois períodos de coleta encontram-se entre as variações esperadas para sistemas estuarinos, dentro da faixa de variação de salinidade observada.

Figura 4.18. Variação temporal do pH da água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os valores encontrados para os parâmetros básicos nas estações temporais durante o outono e primavera de 2007 em Cananéia apresentaram-se condizentes com os encontrados em trabalhos recentes na região, em situação onde o Valo Grande encontra-se aberto (Braga, 1995; Bérghamo, 2000; Aguiar, 2005; Pisetta, 2006; Azevedo, 2008).

Os períodos de maré vazante e estufa de maré baixa foram os momentos de maior perda de linearidade dos perfis estudados. Neste momento a coluna de água é mais rasa permitindo uma maior mistura e homogeneidade dos parâmetros de superfície e fundo.

- Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão.

Durante o outono, a distribuição temporal da concentração de fosfato inorgânico reativo dissolvido sofreu variação de 0,45 a 1,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 0,89 em superfície e 0,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo. Neste período, o perfil temporal do fosfato apresentou-se inverso a curva de maré, onde os menores valores estão associados à água salgada que entra pela Baía do Trapandé (Fig. 4.19a). Durante a primavera, os valores sofreram variação de 0,10 a 0,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 0,40 em superfície e 0,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo. O perfil temporal nesta temporada apresentou-se inverso ao encontrado no outono, com aumento e redução das concentrações de fosfato com o movimento da maré enchente e vazante respectivamente (Fig. 4.19b). Este perfil

apresentou dois momentos de menor concentração de fosfato inorgânico dissolvido: menos intenso, correspondente a maré vazante menos intensa das 14h00 e mais intenso, correspondente a baixa mais acentuada da maré entre 18h30min e 21h30min. Quando a maré esteve efetivamente mais baixa, às 22h00, os valores apresentaram nova elevação.

Durante o outono, as concentrações de fosfato inorgânico dissolvido foram ligeiramente superiores aos encontrados na primavera onde, também, apresentaram maior uniformidade na coluna de água (Fig. 4.19c).

Figura 4.19. Variação temporal do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

O teor de silicato reativo dissolvido apresentou, no outono, variação temporal com valores entre 6,93 e 14,71 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 9,08 em superfície e 12,39 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo. (Fig 4.20a). Durante a primavera, os valores variaram de 0,16 a 14,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 11,02 em superfície e 11,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.20b). O perfil de silicato dissolvido de primavera apresentou tendência de distanciamento dos valores de superfície e fundo nos períodos de pico de maré enchente, às 13h30min e 20h30min mostrando a estratificação da coluna de água.

Os valores da concentração de silicato dissolvido apresentaram uniformidade, tanto em superfície como no fundo, durante os dois períodos de coleta, com somente um valor fora da escala, observado em superfície durante a coleta da primavera (Fig. 4.20c).

Figura 4.20. Variação temporal do teor de silicato reativo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A quantidade de material em suspensão observada durante a coleta de outono sofreu variação temporal de $37,11$ a $74,40 \text{ mg m}^{-3}$, com valor mediano de $52,55$ em superfície e $55,25 \text{ mg m}^{-3}$ no fundo (Fig. 4.21a). Durante a primavera, a variação foi de $39,43$ a $102,86 \text{ mg m}^{-3}$, com valor mediano de $73,50$ em superfície e $87,75 \text{ mg m}^{-3}$ no fundo (Fig. 4.21b). Neste período foram observados dois momentos de distanciamento dos teores de material em suspensão entre superfície e fundo, coincidentes com os picos de maré enchente, e evidenciando a estratificação da coluna de água, às 12h30min e às 19h30min.

Os valores de material em suspensão apresentaram-se mais altos durante a primavera, com maior dispersão para os valores de fundo nesta estação do ano (Fig. 4.21c), em acordo com os menores valores de penetração do disco de Secchi observados neste período.

Figura 4.21. Variação temporal da quantidade de material em suspensão na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A variação temporal da fração de matéria orgânica no material em suspensão durante o outono foi de 24,0 a 56,3 %, com valor mediano de 34,7 em superfície e 34,3 % no fundo (Fig. 4.22a). Os valores da fração de matéria orgânica apresentaram, no outono, reversão entre superfície e fundo a partir das 17h, durante a estufa de maré vazante, evidenciando os processos de mistura da coluna de água nesta ocasião. Durante a primavera, a variação foi de 11,50 a 82,57 %, com valor mediano de 31,7 em superfície e 30,1 % no fundo (Fig. 4.22b). Às 17h30min ocorreu um teor bastante alto para a fração da matéria orgânica no material em suspensão, juntamente com a estufa de maré vazante neste horário.

A fração de matéria orgânica presente no material em suspensão sofreu pouca variação ao longo dos dois períodos de coleta, apresentando somente dois valores bastante altos, para amostras de fundo no outono e primavera, coincidentes com períodos de maré baixa (Fig. 4.22c).

Figura 4.22. Variação temporal da concentração da matéria orgânica no material em suspensão na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Os dois nutrientes estudados apresentaram relação com as curvas de maré para a região de Cananéia nos dois períodos de estudo, sendo o comportamento fosfato, inverso entre o outono e a primavera. Os teores de silicato dissolvido apresentaram as maiores concentrações associadas aos movimentos de enchente e vazante de maré sugerindo processos de remobilização de material de sedimento de fundo.

- Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos

Durante as coletas de outono, o teor de zinco dissolvido sofreu variação temporal de $0,062$ a $0,509 \mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de $0,197$ em superfície e $0,254 \mu\text{g L}^{-1}$ no fundo. O perfil temporal da distribuição da concentração de zinco dissolvido foi muito semelhante na superfície e fundo durante o outono, com valores de fundo ligeiramente mais altos (Fig. 4.23a). Entre 12h00 e 16h00, durante a maré vazante, os valores de zinco encontrados foram maiores. Na primavera, o teor de zinco variou entre $0,040$ e $0,309 \mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de $0,146$ em superfície e $0,222 \mu\text{g L}^{-1}$ no fundo. O perfil temporal durante a coleta de primavera apresentou valores de fundo mais altos do que os encontrados em superfície, sofrendo reversão entre 19h30min e 21h30min, quando ocorreu uma queda acentuada na altura da maré (Fig. 4.23b).

Os teores de zinco dissolvido apresentaram-se mais altos e mais dispersos durante o outono do que na primavera (Fig. 4.23c).

Figura 4.23. Variação temporal da concentração de zinco dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os teores de cádmio dissolvido durante as coletas de outono sofreram variação de 0,003 a 0,024 $\mu g L^{-1}$, com valor mediano de 0,006 em superfície e 0,011 $\mu g L^{-1}$ no fundo (Fig. 4.24a). Este perfil apresentou um maior distanciamento dos teores de zinco dissolvido encontrados em superfície e fundo às 18h00, no início da maré enchente. Durante a primavera, os valores de concentração de cádmio sofreram variação entre 0,001 e 0,012 $\mu g L^{-1}$, com valor mediano de 0,002 em superfície e 0,009 $\mu g L^{-1}$ no fundo (Fig. 4.24b).

Os teores de cádmio dissolvido apresentaram mais altos na água de fundo, tanto no outono quanto na primavera, do que em superfície. Durante o outono, os valores de fundo apresentaram-se mais altos e mais dispersos do que os demais e a diferença de concentração entre superfície e fundo foi maior durante a primavera (Fig. 4.24c). Na primavera, os valores de superfície e de fundo mostraram-se mais distantes, distinguindo bem os maiores valores na água de fundo, configurando uma certa estratificação.

Figura 4.24. Variação temporal da concentração de cádmio dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, os teores de chumbo dissolvido sofreram variação entre 0,003 e 0,175 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,048 para superfície e 0,070 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o fundo (Fig. 4.25a). Neste período, a maior concentração de chumbo dissolvido foi encontrada ao meio-dia, cerca de 1 hora após o início da maré vazante. Uma segunda elevação na concentração de chumbo dissolvido, mais discreta, foi observada às 18h00, no início da maré enchente. Durante a primavera, os teores variaram entre 0,009 e 0,135 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,068 para superfície e 0,111 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo. Os perfis de superfície e fundo para a coleta de primavera foram muito semelhantes, acompanhando a curva de maré para o período e sugerindo aumento na disponibilidade de chumbo com a entrada de água salgada (Fig. 4.25b). Neste período, os teores mais altos de chumbo dissolvido foram encontrados às 14h30min e às 20h30min, coincidentes com os dois inícios de maré vazante.

A concentração de chumbo dissolvido apresentou-se maior nas amostras de água de fundo, principalmente na primavera mostrando a presença de uma certa estratificação na coluna de água (Fig. 4.25c).

Figura 4.25. Variação temporal da concentração de chumbo dissolvido na água em Cananéia: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os teores dos metais traço estudados apresentaram comportamento consistente com o encontrado durante o estudo espacial, na porção sul, do presente trabalho e detalhado no tópico anterior. Com relação à presença de zinco e cádmio, a região de Cananéia apresentou concentrações correspondentes às encontradas em estuários considerados não impactados (Martin *et al.*, 1993) e menores do que as encontradas em regiões consideradas de médio e alto impacto (Chiffolleau *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2008; Jiann *et al.*, 2009). As concentrações de chumbo observadas encontraram-se acima das encontradas por Martin *et al.* (1993), mas abaixo das encontradas pelos demais pesquisadores em regiões impactadas. Todas as concentrações encontradas para os três metais traço estão abaixo dos limites propostos pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras e doces de Classe 1 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) e para Classe 2 ($210 \mu\text{g L}^{-1}$), e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água potável (abaixo de $15 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.2.3 Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais.

A distribuição dos teores de zinco dissolvido em função dos diversos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos durante as estações temporais no outono e primavera apresentaram variados graus de correlação.

Em função da salinidade, o teor de zinco apresentou correlação fraca e negativa ($R = -0,22$) em superfície e bem fraca e positiva ($R = 0,15$) no fundo durante o outono

(Fig. 4.26a). Durante a primavera, as correlações foram positivas, moderada em superfície ($R = 0,58$) e fraca ($R = 0,26$) no fundo (Fig. 4.26b).

Figura 4.26. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, as correlações do zinco com o fosfato inorgânico dissolvido foram bem fraca ($R = 0,11$) em superfície e praticamente inexistente ($R = -0,02$) no fundo (Fig. 4.27a). Durante a primavera, as correlações foram negativa e moderada ($R = -0,55$) em superfície e bem fraca ($R = 0,18$) no fundo (Fig. 4.27b).

Figura 4.27. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

As correlações do zinco com o silicato dissolvido foram mais notáveis nos dois períodos estudados, tanto em superfície com no fundo. Durante o outono, foi fraca ($R = 0,38$) em superfície e moderada ($R = 0,57$) no fundo (Fig. 4.28a). Na primavera, as correlações encontradas foram fortes tanto em superfície ($R = 0,77$) como no fundo ($R = 0,74$) (Fig. 4.28b).

Figura 4.28. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, as correlações do zinco dissolvido com o material em suspensão foram bem fracas, quase inexistentes ($R = -0,04$) tanto em superfície como no fundo (Fig. 4.29a). Na primavera, ocorreram correlações fracas ($R = 0,29$) em superfície e muito fraca e negativa ($R = -0,13$) no fundo (Fig. 4.29b).

Figura 4.29. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante a primavera, o comportamento do zinco em função dos parâmetros estudados evidenciou uma associação deste metal com a entrada de água salgada na região de Cananéia. A correlação positiva deste metal com a salinidade e com o silicato dissolvido pode demonstrar processos de redistribuição do material de fundo para a coluna de água. A correlação negativa com o fosfato dissolvido pode estar associada à diminuição deste nutriente com a entrada de água salgada através da Baía do Trapandé.

Em relação ao zinco, o cádmio apresentou correlações mais pronunciadas com os parâmetros hidrológicos e hidroquímicos durante o outono.

As correlações encontradas entre o teor de cádmio dissolvido e a salinidade durante o outono apresentaram-se negativas e fortes tanto em superfície ($R = -0,73$) como no fundo ($R = -0,72$) (Fig. 4.30a). Na primavera, a correlação com a salinidade foi negativa e moderada em superfície ($R = -0,55$) e fundo ($R = -0,51$) (Fig. 4.30b).

As associações negativas do cádmio com a salinidade, tanto em superfície como no fundo, parecem indicar processos físicos e químicos de diluição com a penetração da

água salgada durante os processos de enchente, já que o cádmio não apresenta atividade biológica responsável por sua remoção da fração dissolvida.

Figura 4.30. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Com relação ao fosfato dissolvido, a correlação do teor de cádmio dissolvido apresentou-se, durante o outono, positiva e moderada ($R = 0,52$) tanto em superfície como no fundo (Fig. 4.31a). Durante a primavera, a correlação do cádmio dissolvido com o fosfato foi nula ($R = 0,00$) em superfície e negativa e moderada ($R = -0,50$) no fundo (Fig. 4.31b).

Figura 4.31. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A variação dos teores do cádmio dissolvido em função da concentração de silicato inorgânico resultou em correlações negativas e fracas no outono, tanto em superfície ($R = -0,33$) como no fundo ($R = -0,32$) (Fig. 4.32a). Durante a primavera, as correlações foram negativas e moderadas em superfície ($R = -0,43$) e fundo ($R = -0,59$) (Fig. 4.32b).

Figura 4.32. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A distribuição da concentração de cádmio em função da quantidade de material em suspensão apresentou, durante o outono, correlação negativa e fraca em superfície ($R = -0,28$), e negativa e moderada no fundo ($R = -0,69$) (Fig. 4.33a). Durante a primavera, a correlação foi positiva e fraca em superfície ($R = 0,20$) e negativa e fraca no fundo ($R = -0,32$) (Fig. 4.33b).

A correlação negativa com a salinidade e negativa com o silicato dissolvido pode evidenciar um comportamento de remoção da fração do cádmio dissolvido para a fração particulada, de acordo com o proposto por Stoeppler (1991), durante o processo de ressuspensão de material de fundo durante a entrada de maré.

Figura 4.33. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

O chumbo dissolvido apresentou as maiores correlações positivas com a salinidade entre os três metais estudados nos dois períodos de estudo. No outono, a correlação foi forte tanto em superfície ($R = 0,83$) como no fundo ($R = 0,73$) (Fig. 4.34a), e na primavera, apresentou correlação moderada e positiva tanto em superfície ($R = 0,44$) como no fundo ($R = 0,40$) (Fig. 4.34b).

Figura 4.34. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, a correlação do chumbo dissolvido com o fosfato dissolvido foi negativa e fraca tanto para a superfície ($R = -0,37$) como para o fundo ($R = -0,31$) (Fig. 4.35a). Na primavera, a correlação foi negativa e moderada ($R = -0,63$) para superfície e fundo (Fig. 4.35b).

Figura 4.35. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A distribuição do chumbo em função da concentração de silicato dissolvido apresentou, durante o outono, correlação positiva e moderada tanto para superfície ($R = 0,63$) como no fundo ($R = 0,40$) (Fig. 4.36a). Na primavera, a correlação foi positiva e moderada na superfície ($R = 0,67$) e negativa e muito fraca no fundo ($R = -0,05$) (Fig. 4.36b).

Figura 4.36. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, a correlação da concentração de chumbo com a quantidade de material em suspensão foi positiva e moderada tanto em superfície ($R = 0,41$) como no fundo ($R = 0,55$) (Fig. 4.37a). Na primavera, a correlação foi positiva e fraca em superfície ($R = 0,37$) e negativa e moderada no fundo ($R = -0,47$) (Fig. 4.37b).

Figura 4.37. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Cananéia: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

4.2.4 Análises estatísticas

Para uma diferenciação do comportamento temporal em Cananéia dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos durante o outono e primavera de 2007, foi gerado uma análise dos componentes principais (PCA) com os dados normalizados por $\log(X + 1)$ e unificados de superfície e fundo para os dois períodos de estudo.

Para os dados de outono, os dois fatores principais apresentaram correspondência a uma porcentagem de variância de 58,97%, sendo 43,64% para o primeiro e 15,33% para o segundo. Na primavera, os dois fatores principais apresentaram correspondência de porcentagem de variância de 50,47%, com 32,32% para o primeiro e 18,15% para o segundo. Os dados das coordenadas obtidas dos dois fatores principais para os parâmetros estão apresentados na tabela 4.11.

Tabela 4.11. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações fixas de Cananéia, durante o outono e primavera de 2007 normalizados por $\log(X + 1)$.

Parâmetro	Sigla	Outono 2007		Primavera 2007	
		Fator 1 43,64 %	Fator 2 15,33 %	Fator 1 32,32 %	Fator 2 18,15 %
Temperatura	T	0,249	-0,714	0,328	0,472
Salinidade	S	-0,926	0,235	-0,758	0,112
O.D.	OD	0,423	-0,193	0,636	0,299
pH	pH	-0,799	-0,035	-0,352	0,421
Fosfato	P	0,585	-0,210	0,193	-0,689
Silicato	Si	-0,767	-0,424	-0,695	0,160
MES	MES	-0,675	0,223	-0,422	-0,777
MO	MO	-0,558	-0,415	-0,138	-0,409
Zinco	Zn	-0,370	-0,788	-0,884	0,162
Cádmio	Cd	-0,767	0,041	-0,464	-0,310
Chumbo	Pb	-0,801	0,118	-0,795	0,317

O gráfico da análise dos componentes principais para os dados de outono (Fig. 4.38a) e primavera (Fig. 4.38b) apresentam comportamentos diferenciados dos metais traço envolvidos no presente estudo.

Durante o outono, ocorreu uma associação de comportamento entre a salinidade, o teor de chumbo e de cádmio dissolvidos.

Figura 4.38. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo e superfície unificados das estações fixas em Cananéia. Durante o outono (a) e primavera (b) de 2007.

4.3 Variação sazonal (outono e primavera) de estações fixas em Iguape

4.3.1 Parâmetros Climatológicos

- Pluviosidade

Durante o período de 7 dias anteriores à coleta de outono de 2007 em Iguape, no dia 4 de abril, ocorreu precipitação úmida somente nos dias 2, com 9 mm, e mais intensa no próprio dia 4, com 21,8 mm, totalizando 30,8 mm (Fig. 4.39a). No período de 7 dias anteriores à coleta de primavera em Iguape, entre os dias 29 e 30 de outubro, ocorreu precipitação úmida total de 20,3 mm, distribuídas entre os dias 24 e 25, com 7,5 e 6,5 mm respectivamente, e 27 e 28 de outubro, com 2,2 e 1,0 mm respectivamente (Fig. 4.39b).

Figura 4.39. Pluviosidade diária (em milímetros) medida durante o período de 7 dias anteriores às coletas das estações fixas de Iguape durante o outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b).

- Cobertura do Céu, Profundidade de Secchi e Coeficiente de Extinção

Os dados da penetração de luz durante o período de amostragem das estações fixas de Iguape durante o outono e primavera de 2007 estão apresentados na tabela 4.12. Em ambos os períodos de amostragem, as coletas ocorreram parcialmente durante o período noturno impossibilitando medidas da profundidade do Disco de Secchi e o coeficiente de extinção associado.

Tabela 4.12. Dados das condições de penetração da luz: cobertura do céu, profundidade do disco de Secchi e coeficiente de extinção da luz na coluna de água segundo Poole & Atkins (1929). Dados para as estações fixas em Iguape durante o outono e primavera de 2007.

Período	Horário	Profundidade de Secchi (m)	Coeficiente de Extinção (m^{-1})	Cobertura do Céu
Outono 4/4/2007	00:00	-	-	-
	01:00	-	-	-
	02:00	-	-	-
	03:00	-	-	-
	04:00	-	-	-
	05:00	-	-	-
	06:00	-	-	-
	07:00	0,5	3,4	-
	08:00	0,8	2,1	7/8
	09:00	0,5	3,4	7/8
	10:00	0,8	2,1	7/8
	11:00	1,0	1,7	4/8
	12:00	0,9	1,9	6/8
Primavera 29/10/2007 30/10/2007	16:30	1,0	1,7	8/8
	17:30	1,0	1,7	6/8
	18:30	0,9	1,9	6/8
	19:30	-	-	8/8
	20:30	-	-	8/8
	21:30	-	-	-
	22:30	-	-	-
	23:30	-	-	-
	00:30	-	-	-
	01:30	-	-	-
	02:30	-	-	-
	03:30	-	-	-
	04:30	-	-	-

Durante o outono, notou-se uma tendência do aumento da profundidade do Disco de Secchi a partir das 7h00, coincidente com a maré alta, e também às 11h00, associado ao uma ligeira redução na cobertura do céu.

Durante a primavera, as medidas da profundidade do Disco de Secchi situaram-se em torno de 1 metro, porém não foi possível concluir a tendência da transparência da água devido ao número reduzido de medidas. O céu permaneceu encoberto durante as medidas.

- Maré

Os registros das curvas de maré foram coletados através do marégrafo instalado em Cananéia, na Base Sul do Instituto Oceanográfico da USP e, apesar dos picos de maré enchente e vazante em Iguape, serem observados com atraso de 1h30min em relação a este registro, optou-se por manter as escalas horárias originais nos gráficos de maré apresentados neste tópico. Nos gráficos da figura 4.40, as curvas de maré observadas em Cananéia estão em linha pontilhada e as curvas de maré equivalentes em Iguape estão apresentadas em linha contínua. Quando relevante, esta questão será comentada nas discussões subsequentes.

Durante a amostragem da estação fixa de outono em Iguape, a maré, de sizígia, registrou variação máxima de 120 cm (Fig. 4.40a). A curva apresentou maré enchente entre às 24h00 e a estofa às 5h30min (considerando a correção para o atraso de maré em Iguape) e maré vazante até às 11h30min.

Na amostragem de primavera, a maré, com menor variação, apresentou amplitude de 70 cm. A amostragem iniciou-se após um período de mínima variação de maré e em estofa, às 16h30min. A maré vazante ocorreu até o mínimo de maré às 23h00, com a enchente de maré ocorrendo até o final da amostragem às 4h30min.

Figura 4.40. Altura de maré (em centímetros) durante o período de coleta das estações temporais em Iguape durante o outono de 2007(a) e primavera de 2007 (b). Dados medidos no marégrafo em Cananéia (linha pontilhada) e equivalentes em Iguape, com 1h30min de atraso (linha contínua).

4.3.2 Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos.

Os dados hidrológicos e hidroquímicos obtidos nas estações fixas em Iguape, durante o outono, encontram-se nas tabelas 4.13 e 4.14, para superfície e fundo respectivamente, e durante a primavera, nas tabelas 4.15 e 4.16, para superfície e fundo respectivamente.

Tabela 4.13. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Iguape no outono de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
00:00	29,57	0,95	-	6,93	3,15	229,41	15,63	9,17	58,7	0,109 ± 0,016	0,007 ± 0,001	0,106 ± 0,019
01:00	29,45	1,26	4,51	6,94	3,14	369,09	50,57	9,14	18,1	0,190 ± 0,029	0,010 ± 0,001	0,175 ± 0,032
02:00	29,40	1,34	4,34	6,91	3,11	377,48	38,33	8,33	21,7	0,176 ± 0,026	0,008 ± 0,001	0,134 ± 0,024
03:00	29,35	2,28	4,13	6,95	3,10	333,64	37,75	14,25	37,7	0,165 ± 0,025	0,008 ± 0,001	0,142 ± 0,026
04:00	29,29	3,34	4,14	7,47	2,93	332,99	26,22	7,78	29,7	0,166 ± 0,025	0,006 ± 0,001	0,154 ± 0,028
05:00	29,10	4,15	4,04	7,30	2,99	310,43	52,75	13,00	24,6	0,150 ± 0,023	0,005 ± 0,001	0,133 ± 0,024
06:00	29,00	2,30	4,23	7,01	3,08	346,53	20,00	6,81	34,0	0,142 ± 0,021	0,008 ± 0,001	0,148 ± 0,027
07:00	29,20	1,45	4,15	7,11	2,25	479,98	20,22	9,11	45,1	0,110 ± 0,017	0,007 ± 0,001	0,033 ± 0,006
08:00	29,20	0,91	4,28	6,91	3,29	387,79	23,60	10,20	43,2	0,165 ± 0,025	0,015 ± 0,002	0,075 ± 0,014
09:00	29,09	0,76	4,29	6,75	3,01	457,42	18,00	10,25	56,9	0,150 ± 0,023	0,011 ± 0,001	0,102 ± 0,018
10:00	29,11	0,71	4,44	6,72	2,71	408,42	18,44	8,89	48,2	0,141 ± 0,021	0,012 ± 0,001	0,101 ± 0,018
11:00	29,16	0,55	4,47	6,66	3,05	433,56	17,78	9,33	52,5	0,137 ± 0,021	0,008 ± 0,001	0,169 ± 0,030
12:00	29,18	0,76	4,24	6,72	2,76	377,48	12,44	6,00	48,2	0,129 ± 0,019	0,006 ± 0,001	0,044 ± 0,008
mínimo	29,00	0,55	4,04	6,66	2,25	229,41	12,44	6,00	18,1	0,109	0,005	0,033
quartil inferior	29,11	0,76	4,15	6,75	2,93	333,64	18,00	8,33	29,7	0,137	0,007	0,101
mediana	29,20	1,26	4,26	6,93	3,05	377,48	20,22	9,14	43,2	0,150	0,008	0,133
quartil superior	29,35	2,28	4,37	7,01	3,11	408,42	37,75	10,20	48,2	0,165	0,010	0,148
máximo	29,57	4,15	4,51	7,47	3,29	479,98	52,7500	14,25	58,7	0,190	0,015	0,175

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.14. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Iguape no outono de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
00:00	29,62	1,03	4,77	6,82	3,13	378,77	50,29	12,00	23,9	0,225 ± 0,034	0,023 ± 0,003	0,158 ± 0,028
01:00	29,42	1,17	4,48	6,76	3,15	435,50	80,00	12,67	15,8	0,291 ± 0,044	0,021 ± 0,002	0,172 ± 0,031
02:00	29,40	1,66	4,38	6,80	3,08	351,69	160,40	30,40	19,0	0,261 ± 0,039	0,023 ± 0,003	0,159 ± 0,029
03:00	29,40	2,75	4,21	7,02	3,13	348,46	31,50	11,25	35,7	0,272 ± 0,041	0,022 ± 0,002	0,150 ± 0,027
04:00	29,40	3,42	4,10	7,24	3,06	357,49	28,25	9,75	34,5	0,238 ± 0,036	0,023 ± 0,003	0,167 ± 0,030
05:00	29,31	5,83	4,16	7,35	3,00	350,40	49,13	17,61	35,8	0,196 ± 0,029	0,022 ± 0,002	0,155 ± 0,028
06:00	29,35	4,33	4,26	7,13	2,98	365,23	16,58	9,74	58,7	0,257 ± 0,039	0,024 ± 0,003	0,148 ± 0,027
07:00	29,25	4,56	4,16	6,77	0,86	472,89	34,00	16,22	47,7	0,210 ± 0,032	0,009 ± 0,001	0,120 ± 0,022
08:00	29,20	1,03	3,75	6,80	2,88	387,79	28,22	17,33	61,4	0,195 ± 0,029	0,016 ± 0,002	0,085 ± 0,015
09:00	29,07	0,82	4,42	6,72	3,00	430,34	44,00	22,25	50,6	0,252 ± 0,038	0,019 ± 0,002	0,184 ± 0,033
10:00	29,09	0,78	4,21	6,65	2,86	399,40	12,00	5,56	46,3	0,255 ± 0,038	0,014 ± 0,002	0,193 ± 0,035
11:00	29,12	1,08	4,25	6,72	3,01	421,32	17,56	7,33	41,8	0,256 ± 0,038	0,014 ± 0,002	0,225 ± 0,041
12:00	29,11	0,88	4,23	6,67	3,04	456,77	15,00	7,75	51,7	0,257 ± 0,039	0,014 ± 0,002	0,259 ± 0,047
mínimo	29,07	0,78	3,75	6,65	0,86	348,46	12,00	5,56	15,8	0,195	0,009	0,085
quartil inferior	29,12	1,03	4,16	6,72	2,98	357,49	17,56	9,74	34,5	0,225	0,014	0,150
mediana	29,31	1,17	4,23	6,80	3,01	387,79	31,50	12,00	41,8	0,255	0,021	0,159
quartil superior	29,40	3,42	4,38	7,02	3,08	430,34	49,13	17,33	50,6	0,257	0,023	0,184
máximo	29,62	5,83	4,77	7,35	3,15	472,89	160,40	30,40	61,4	0,291	0,024	0,259

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.15. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de superfície coletadas na estação fixa de Iguape na primavera de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
16:30	25,47	2,55	4,51	7,09	7,13	99,59	15,25	4,25	27,87	0,115 ± 0,017	0,009 ± 0,001	0,132 ± 0,024
17:30	25,59	2,08	4,58	7,14	6,99	34,55	15,75	3,75	23,81	0,135 ± 0,020	0,008 ± 0,001	0,111 ± 0,020
18:30	25,54	2,47	4,25	7,27	7,11	101,63	16,50	5,00	30,30	0,144 ± 0,022	0,010 ± 0,001	0,147 ± 0,026
19:30	25,39	2,51	3,99	7,21	7,52	99,59	15,75	3,50	22,22	0,160 ± 0,024	0,012 ± 0,001	0,141 ± 0,025
20:30	25,39	2,51	4,15	7,15	6,96	105,28	13,00	4,00	30,77	0,152 ± 0,023	0,011 ± 0,001	0,151 ± 0,027
21:30	25,39	2,53	4,04	7,15	6,81	112,60	19,00	5,25	27,63	0,146 ± 0,022	0,010 ± 0,001	0,163 ± 0,029
22:30	25,49	1,69	4,30	7,35	6,43	119,51	23,25	3,00	12,90	0,143 ± 0,021	0,008 ± 0,001	0,167 ± 0,030
23:30	25,49	2,09	4,29	7,23	6,49	108,94	28,67	7,33	25,58	0,157 ± 0,024	0,005 ± 0,001	0,175 ± 0,032
00:30	25,39	2,33	3,52	7,21	4,84	35,77	24,29	3,71	15,29	0,097 ± 0,015	0,004 ± 0,000	0,117 ± 0,021
01:30	25,29	2,10	4,14	7,21	6,55	99,59	19,00	4,75	25,00	0,127 ± 0,019	0,006 ± 0,001	0,144 ± 0,026
02:30	25,39	1,94	4,14	7,20	6,27	33,50	22,29	6,00	26,92	0,129 ± 0,019	0,009 ± 0,001	0,074 ± 0,013
03:30	-	2,10	4,06	7,18	5,52	28,29	30,20	7,80	25,83	0,116 ± 0,017	0,007 ± 0,001	0,051 ± 0,009
04:40	25,29	2,09	-	7,15	6,78	47,64	16,67	1,78	10,67	0,139 ± 0,021	0,012 ± 0,001	0,041 ± 0,007
mínimo	25,29	1,69	3,52	7,09	4,84	28,29	13,00	1,78	10,67	0,097	0,004	0,041
quartil inferior	25,39	2,09	4,05	7,15	6,43	35,77	15,75	3,71	22,22	0,127	0,007	0,111
mediana	25,39	2,10	4,14	7,20	6,78	99,59	19,00	4,25	25,58	0,139	0,009	0,141
quartil superior	25,49	2,51	4,29	7,22	6,99	105,28	23,25	5,25	27,63	0,146	0,010	0,151
máximo	25,59	2,55	4,58	7,35	7,52	119,51	30,20	7,80	30,77	0,160	0,012	0,175

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

Tabela 4.16. Características hidrológicas e hidroquímicas das amostras de água de fundo coletadas na estação fixa de Iguape na primavera de 2007.

<i>Horário</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Salinidade</i>	<i>OD (mL L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>Fosfato (μmol L⁻¹)</i>	<i>Silicato (μmol L⁻¹)</i>	<i>MES (mg m⁻³)</i>	<i>MO (mg m⁻³)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>Zn²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Cd²⁺ (μg L⁻¹)</i>	<i>Pb²⁺ (μg L⁻¹)</i>
16:30	25,43	2,48	4,25	7,11	7,51	36,02	40,00	2,50	6,25	0,257 ± 0,046	0,013 ± 0,001	0,159 ± 0,029
17:30	25,49	2,52	4,10	7,11	6,60	106,10	13,75	4,75	34,55	0,247 ± 0,044	0,012 ± 0,001	0,149 ± 0,027
18:30	25,44	2,51	3,95	7,19	4,00	29,76	12,00	3,50	29,17	0,164 ± 0,030	0,008 ± 0,001	0,114 ± 0,021
19:30	25,44	2,51	4,03	7,21	7,37	39,59	14,25	3,00	21,05	0,199 ± 0,036	0,017 ± 0,002	0,107 ± 0,019
20:30	25,44	2,51	3,98	7,22	6,78	95,93	18,00	5,00	27,78	0,239 ± 0,043	0,017 ± 0,002	0,164 ± 0,030
21:30	25,40	2,99	4,03	7,10	6,70	97,15	26,75	6,25	23,36	0,232 ± 0,042	0,017 ± 0,002	0,177 ± 0,032
22:30	25,49	1,74	4,35	7,24	6,52	113,82	33,25	7,75	23,31	0,225 ± 0,041	0,016 ± 0,002	0,179 ± 0,032
23:30	25,49	0,01	4,23	7,20	6,20	100,41	26,29	4,00	15,22	0,238 ± 0,043	0,015 ± 0,002	0,199 ± 0,036
00:30	24,99	2,65	3,31	7,17	6,25	71,54	22,29	2,86	12,82	0,197 ± 0,035	0,014 ± 0,002	0,174 ± 0,031
01:30	25,38	2,46	4,20	7,17	6,61	114,23	18,29	5,43	29,69	0,192 ± 0,035	0,014 ± 0,002	0,179 ± 0,032
02:30	25,34	2,12	4,14	7,18	6,55	43,74	18,57	3,71	20,00	0,208 ± 0,037	0,015 ± 0,002	0,130 ± 0,023
03:30	-	2,13	4,09	7,18	6,41	55,93	18,20	4,20	23,08	0,221 ± 0,040	0,015 ± 0,002	0,095 ± 0,017
04:40	25,29	2,10	-	7,16	5,16	14,96	23,00	3,80	16,52	0,213 ± 0,038	0,012 ± 0,001	0,083 ± 0,015
mínimo	24,99	0,01	3,31	7,10	4,00	14,96	12,00	2,50	6,3	0,164	0,008	0,083
quartil inferior	25,37	2,12	4,01	7,16	6,25	39,59	18,00	3,50	16,5	0,199	0,013	0,114
mediana	25,43	2,48	4,10	7,18	6,55	71,54	18,57	4,00	23,1	0,221	0,015	0,159
quartil superior	25,45	2,51	4,21	7,20	6,70	100,41	26,29	5,00	27,8	0,238	0,016	0,177
máximo	25,49	2,99	4,35	7,24	7,51	114,23	40,00	7,75	34,5	0,257	0,017	0,199

* Os dados para os metais foram obtidos através de determinação em triplicata e estão apresentados com os erros associados.

- Parâmetros físicos e químicos básicos (Temperatura, Salinidade, Oxigênio Dissolvido e Potencial Hidrogeniônico).

A variação temporal da temperatura durante as coletas de outono apresentou valores entre 29,00 e 29,62 °C, com valor mediano 29,20 em superfície e 29,31°C no fundo (Fig. 4.41a). Uma pequena estratificação térmica entre a água de superfície e fundo ocorreu entre às 4h00 e às 7h00, durante a estufa de maré cheia. Às 11h00, ocorreu uma diferenciação da temperatura de superfície e fundo, menor do que a anterior e coincidente com a estufa de maré baixa. Durante a primavera, a temperatura sofreu variação entre 24,99 e 25,59°C, com valor mediano de 25,39 em superfície e 25,43°C no fundo (Fig. 4.41b). Neste período, ocorreu uma baixa da temperatura de fundo, com distanciamento da temperatura de superfície, à 00h30min, um pouco depois da maré mais baixa obtida durante a coleta de primavera.

As temperaturas registradas durante o outono foram mais altas do as de primavera e a variação da temperatura entre superfície e fundo foi muito pequena nos dois períodos estudados (Fig. 4.41c).

Figura 4.41. Variação temporal da temperatura da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A variação da salinidade durante a amostragem temporal de outono apresentou valores entre 0,55 e 5,83, com valor mediano de 1,26 em superfície e 1,17 no fundo (Fig. 4.42a). Durante o pico de maré enchente, às 5h00, e durante a vazante, até às 8h00, ocorreu um aumento da salinidade de fundo, com distanciamento da salinidade de superfície. Durante a primavera, a salinidade sofreu variação entre 0,01 e 2,99, com

valor mediano de 2,10 em superfície e 2,48 no fundo (Fig. 4.42b). A salinidade de fundo apresentou um valor mais baixo, com distanciamento do valor de superfície às 23h30min, coincidente com a estofa de maré baixa. A distribuição da salinidade durante o outono sofreu maior variação e apresentou valores medianos um pouco mais baixos do que durante a primavera (Fig. 4.42c).

Os valores de salinidade encontrados são considerados, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, de água doce, evidenciando a influência do aporte do Ribeira de Iguape via Valo Grande, e apresentaram pequena estratificação da coluna de água. Apesar da pequena variação temporal dos valores de salinidade observados, os seus perfis acompanharam as variações da maré durante os dois períodos amostrados.

Figura 4.42. Variação temporal da salinidade da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A distribuição temporal do teor de oxigênio dissolvido na água durante a amostragem de outono apresentou valor mínimo de 3,75 e máximo de 4,77 mL L⁻¹, com valor mediano de 4,26 em superfície e 4,23 mL L⁻¹ no fundo (Fig. 4.43a). Foi encontrado um valor baixo do teor de oxigênio dissolvido na água de fundo, com distanciamento do valor de superfície, às 8h00, durante a maré vazante. Durante a primavera, a variação foi entre 3,31 e 4,58 mL L⁻¹, com valor mediano de 4,14 em superfície e 4,10 mL L⁻¹ no fundo (Fig. 4.43b). À 00h30min, ainda com a altura de maré bastante baixa, os teores de oxigênio dissolvido de superfície e fundo apresentaram os menores valores do período.

Durante a primavera, uma queda mais acentuada da concentração de oxigênio dissolvido acompanhou a vazante da maré, sugerindo uma influência do Valo Grande

no seu consumo. Os valores do teor de oxigênio dissolvido apresentaram-se um pouco menores durante a primavera e ligeiramente inferiores no fundo (Fig. 4.43c). Apesar de mais baixos do que os valores encontrados em Cananéia, os teores de oxigênio dissolvido em Iguape não caracterizam situação de hipoxia durante o outono ou primavera.

Figura 4.43. Variação temporal do teor de oxigênio dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A distribuição temporal do pH durante a amostragem de outono apresentou valores entre 6,65 e 7,47, com valor mediano de 6,93 em superfície e 6,80 no fundo (Fig. 4.44a). Os maiores valores de pH foram observados durante o pico de maré enchente, entre 4h00 e 6h00. Por volta do período de estufa de maré baixa, entre 10h00 e 12h00, os teores de pH estiveram muito próximos, com diversas inversões entre os maiores teores encontrados entre superfície e fundo. Durante a primavera, os valores variaram entre 7,09 e 7,24, com valor mediano de 7,20 em superfície e 7,18 no fundo (Fig. 4.44b). De forma inesperada, na estufa de maré baixa, às 22h30min, ocorreram os valores mais altos de pH em superfície e fundo. A distribuição dos valores de pH foi mais ampla e menor durante o outono do que durante a primavera. Em ambas as estações do ano, os valores de fundo apresentaram-se ligeiramente inferiores no fundo (Fig. 4.44c). Assim como a salinidade, os teores de pH encontrados em Iguape foram menores do que os encontrados em Cananéia, evidenciando a influência do Valo Grande na porção norte do sistema.

Figura 4.44. Variação temporal do pH da água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os parâmetros básicos encontrados mostraram a influência da maré na estratificação da coluna de água. De um modo geral, a maré enchente causou uma maior estratificação na coluna de água, apresentando maiores diferenças de salinidade e temperatura entre superfície e fundo, e a maré vazante uma maior homogeneidade.

Os valores encontrados para os parâmetros básicos encontraram-se similares aos encontrados por outros trabalhos recentes (Barrera-Alba *et al.*, 2009) e distintos dos encontrados quando o Valo Grande estava fechado (Miyao *et al.*, 1986) onde a salinidade e pH encontraram-se mais altos.

A primavera apresentou valores mais baixos de temperatura e altos de salinidade e pH do que os encontrados no outono. Estes dados podem evidenciar uma menor influência do aporte do Ribeira de Iguape, via Valo Grande, na porção norte do sistema durante este período.

- Nutrientes (P e Si), Material em Suspensão e Matéria Orgânica em Suspensão

A distribuição temporal da concentração de fosfato inorgânico reativo durante o outono apresentou valores entre 0,86 e 3,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 3,05 em superfície e 3,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.45a). Às 7h00, no início da maré vazante, o fosfato inorgânico dissolvido apresentou os valores mais baixos, principalmente no fundo. Durante a primavera, os valores sofreram variação de 4,00 a 7,52 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 6,78 em superfície e 6,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.45b). Nos dois momentos de início de maré enchente, às 18h30min e à 00h30min, foram encontradas

os valores mais baixos de fosfato inorgânico dissolvido, para fundo e superfície respectivamente. As concentrações encontradas foram bastante superiores e um pouco mais dispersas durante a primavera do que no outono (Fig. 4.45c).

Figura 4.45. Variação temporal do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os valores da concentração de silicato reativo dissolvido apresentaram variação temporal, durante o outono, de 229,41 a 479,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 377,48 em superfície e 387,79 no fundo (Fig. 4.46a). Durante a primavera, a variação foi entre 14,96 a 119,51 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com valor mediano de 99,59 em superfície e 71,54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.46b). Às 17h30min, durante a estofa de maré baixa, ocorreu o maior distanciamento dos teores de silicato dissolvido entre superfície e fundo. Com cerca de 1h00 de defasagem em relação à maré mais baixa registrada neste período, às 11h30min, os teores de silicato de superfície e fundo apresentaram valores mais baixos. A precipitação úmida, inclusive durante o período de coleta, pode ter influência sobre os maiores valores de silicato reativo dissolvido encontrados durante a amostragem de outono (Fig. 4.46c).

Figura 4.46. Variação temporal do teor de silicato reativo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A quantidade de material em suspensão encontrada durante o outono sofreu variação de $12,00$ a $160,40 \text{ mg m}^{-3}$, com valor mediano de $20,22$ em superfície e $31,50 \text{ mg m}^{-3}$ no fundo (Fig. 4.47a). Os maiores valores do teor de material em suspensão foram encontrados no início da maré enchente, às 2h00. Na estufa de maré baixa, às 11h00, os teores de superfície e fundo apresentaram-se muito próximos. Durante a primavera, os valores variaram entre $12,00$ a $40,00 \text{ mg m}^{-3}$, com valor mediano de $19,00$ em superfície e $18,57 \text{ mg m}^{-3}$ no fundo (Fig. 4.47b). A maior dispersão dos teores de material em suspensão foi encontrada para as amostras de fundo durante o outono (Fig. 4.47c).

Figura 4.47. Variação temporal da quantidade de material em suspensão na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

A variação temporal da fração de matéria orgânica no material em suspensão sofreu variação, durante o outono, de 15,8 a 61,4 %, com valor mediano de 43,2 % em superfície e 41,8 % no fundo (Fig. 4.48a). No início da maré enchente, à 1h00, as frações de matéria orgânica no material em suspensão apresentaram-se muito próximas em superfície e fundo. Na estufa de maré cheia, às 6h00, estas frações apresentaram as maiores diferenças. Durante a primavera, os valores sofreram variação entre 6,3 a 35,5 %, com valor mediano de 25,58 em superfície e 23,1 % no fundo (Fig. 4.48b). Durante a maré mais baixa registrada neste período, as frações de matéria orgânica no material em suspensão apresentaram as maiores variações, tanto em superfície como no fundo.

A fração de matéria orgânica no material em suspensão encontrada durante o outono foi superior, e mais dispersa, do que a encontrada durante a primavera. Neste último período, os seus teores apresentaram aumento após às 20h30, quando a coluna de água tornou-se mais rasa devido à baixa de maré. Os valores encontrados foram semelhantes entre superfície e fundo para os dois períodos de estudo (Fig. 4.48c).

Figura 4.48. Variação temporal da concentração da matéria orgânica no material em suspensão na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Os teores encontrados de fosfato inorgânico dissolvido (principalmente durante o outono) e silicato dissolvido (principalmente na primavera) estiveram bastante altos na região de Iguape.

No período de coleta de primavera, a ocorrência de uma frente fria (CPTEC, 2007) com predominância de ventos sudeste pode ter influenciado na retenção da cheia de maré, observada na figura 4.41 b, que ocorreu no momento inicial das amostragens deste período. Assim, durante a amostragem de primavera, as concentrações de fosfato

foram maiores do que as encontradas durante o outono, o que pode estar associado a processos de dessorção e liberação de fósforo influenciados pelo maior pH no período. Também, as concentrações de silicato encontradas foram menores do que durante o outono, indicando menor aporte terrestre para o período de amostragem. A baixa da maré apresenta uma tendência de subida na concentração de silicato dissolvido.

- Teor de Zinco, Cádmio e Chumbo Dissolvidos

Durante a amostragem de outono, o teor de zinco dissolvido sofreu variação de 0,109 a 0,291 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,150 em superfície e 0,255 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo. (Fig. 4.49a). Durante a primavera, a variação foi de 0,097 a 0,257 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,139 em superfície e 0,221 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.49b). Os valores de zinco dissolvido estiveram mais altos no fundo do que em superfície e ligeiramente mais altos durante o outono (Fig. 4.49c).

Figura 4.49. Variação temporal da concentração de zinco dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Os teores de cádmio dissolvidos durante a amostragem de outono sofreram variação temporal de 0,005 a 0,024 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,008 em superfície e 0,021 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.50a). Foi observada uma queda pronunciada do teor de cádmio na água de fundo, às 7h00, na maré vazante, antes da baixa mar. Os valores posteriores apresentaram uma pequena elevação, mas mantiveram-se mais baixos. Durante a primavera, a variação foi de 0,004 a 0,017 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de

0,009 em superfície e 0,015 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.50b). Neste período ocorreram dois pontos de aproximação entre os valores de superfície e fundo, com inversão às 18h30min, e aproximação às 4h30min.

Os valores de fundo foram mais altos nos dois períodos, sendo que os de outono apresentaram maior dispersão e valor mediano mais alto (Fig. 4.50c).

Figura 4.50. Variação temporal da concentração de cádmio dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Durante o outono, os teores de chumbo dissolvido sofreram variação de 0,033 a 0,259 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,133 em superfície e 0,159 no fundo (Fig. 4.51a). Neste período, o perfil do teor de chumbo dissolvido apresentou pequena distinção dos valores de superfície e fundo, com tendência de distanciamento a partir das 7h00, na maré vazante. A diferença dos teores de superfície e fundo apresentou-se máxima às 12h00, no início da maré enchente. Na primavera, a variação foi entre 0,041 a 0,199 $\mu\text{g L}^{-1}$, com valor mediano de 0,141 em superfície e 0,159 $\mu\text{g L}^{-1}$ no fundo (Fig. 4.51b). O maior distanciamento dos teores de superfície e fundo ocorreu à 00h30min, no início da maré enchente. Os valores em maré alta estiveram bem diferenciados entre superfície e fundo até às 7h00, em processo de enchente. A estratificação ocorreu em processo de vazante e enchente.

Os perfis de superfície, com menores valores, e fundo, mais concentrado, apresentaram as mesmas tendências gerais durante o período, com inversão de concentração entre 18h30min e 19h30min. Os teores de chumbo dissolvido apresentaram graus semelhantes de dispersão nos períodos estudados, com ligeira tendência de maiores concentrações no fundo (Fig. 4.51c).

Figura 4.51. Variação temporal da concentração de chumbo dissolvido na água em Iguape: no outono (a); na primavera (b); *box plots* das distribuições em quartis (c). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Os teores dos três metais traço estudados apresentaram comportamento semelhante ao encontrado na porção norte do estudo espacial. Ocorreu uma tendência de maior concentração dos analitos durante o período de outono, principalmente para zinco e cádmio, e uma tendência de maiores concentrações junto ao fundo, também mais fraca para o chumbo.

De modo análogo ao encontrado em Cananéia, os teores de zinco e cádmio são semelhantes aos encontrados em regiões estuarinas consideradas não impactadas (Martin *et al.*, 1993) e menores do que as encontradas em regiões consideradas de médio e alto impacto (Chiffoleau *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2008; Jiann *et al.*, 2009). As concentrações de chumbo encontram-se acima das descritas para região não impactada, como o encontrado por Martin *et al.* (1993) e menores do que as regiões consideradas impactadas e citadas acima. Todas as concentrações encontradas para os três metais traço estão abaixo dos limites propostos pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras e doces de Classe 1 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) e para Classe 2 ($210 \mu\text{g L}^{-1}$), e da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água potável (abaixo de $15 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.3.3 Associação dos metais traço dissolvidos com outros parâmetros ambientais

Durante o outono, a distribuição dos teores de zinco dissolvido em função as salinidade apresentou correlação positiva fraca ($R = 0,23$) em superfície e negativa e

moderada ($R = -0,42$) no fundo (Fig. 4.52a). Durante a primavera, as correlações foram: bem fraca (quase inexistente) ($R = 0,07$) em superfície e negativa e fraca ($R = -0,21$) no fundo (Fig. 4.52b).

Figura 4.52. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

As correlações do teor de zinco dissolvido com a concentração de fosfato inorgânico dissolvido durante o outono foram positivas e moderadas tanto em superfície ($R = 0,56$) como no fundo ($R = 0,40$) (Fig. 4.53a). Durante a primavera, as correlações foram positivas, sendo forte ($R = 0,72$) em superfície e moderada ($R = 0,61$) no fundo (Fig. 4.53b).

Figura 4.53. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, os teores de zinco dissolvido apresentaram correlação bem fraca com o silicato dissolvido: negativa ($R = -0,02$) em superfície e positiva ($R = 0,09$) no fundo (Fig. 4.54a). Durante a primavera, as correlações obtidas foram positivas: moderada em superfície ($R = 0,60$) e fraca ($R = 0,33$) no fundo (Fig. 4.54b).

Figura 4.54. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

O teor de zinco dissolvido em função da quantidade de material em suspensão apresentou, durante o outono, correlação positiva e moderada em superfície ($R = 0,68$) e positiva e fraca no fundo ($R = 0,20$) (Fig. 4.55a). Durante a primavera, as correlações encontradas foram: negativa e fraca ($R = -0,28$) em superfície e positiva e moderada ($R = 0,56$) no fundo (Fig. 4.55b).

Figura 4.55. Distribuição das concentrações de zinco dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

O zinco apresentou correlações mais intensas, positivas e moderadas, com o fosfato dissolvido em todos os períodos de estudo, tanto em superfície como fundo, principalmente durante o outono onde as concentrações deste nutriente foram mais altas.

Durante a primavera ocorreram associações positivas com o silicato dissolvido, um pouco mais intensas em superfície do que no fundo. Estas correlações podem evidenciar o aumento da concentração deste metal através do aporte de água do Valo Grande.

Durante o outono, o teor de cádmio dissolvido apresentou correlação negativa e moderada com a salinidade em superfície ($R = -0,54$) e bem fraca e positiva no fundo ($R = 0,18$) (Fig. 4.56a). Durante a primavera, a correlação do cádmio com a salinidade foi positiva e bem fraca, quase inexistente, em superfície ($R = 0,07$) e negativa e fraca no fundo ($R = -0,21$) (Fig. 4.56b).

Figura 4.56. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A correlação do cádmio dissolvido com o teor de fosfato inorgânico dissolvido, durante o outono foi positiva e fraca ($R = 0,30$) em superfície, e positiva e moderada ($R = 0,60$) no fundo (Fig. 4.57a). Durante a primavera, a correlação foi positiva e forte em superfície ($R = 0,70$) e fundo ($R = 0,74$) (Fig. 4.57b).

Figura 4.57. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazio).

Com relação ao silicato reativo dissolvido, a correlação, durante o outono, foi positiva e fraca em superfície ($R = 0,36$) e negativa e forte ($R = -0,78$) no fundo (Fig. 4,58a). Durante a primavera, a correlação do cádmio com o silicato foi positiva e fraca ($R = 0,20$) em superfície e positiva e moderada ($R = 0,42$) no fundo (Fig. 4,58b).

Figura 4.58. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A distribuição do cádmio dissolvido em função da quantidade de material em suspensão, durante o outono, apresentou correlação bem fraca e negativa ($R = -0,15$) e positiva e moderada ($R = 0,40$) no fundo (Fig. 4.59a). Durante a primavera, a correlação obtida em superfície foi negativa e forte ($R = -0,70$) e no fundo foi positiva e fraca ($R = 0,22$) (Fig. 4.59b).

Figura 4.59. Distribuição das concentrações de cádmio dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

Durante o outono, a correlação do teor de chumbo dissolvido com a salinidade foi positiva e fraca em superfície ($R = 0,34$) e negativa e fraca no fundo ($R = -0,38$) (Fig. 4.60a). Durante a primavera, as correlações foram semelhantes: positiva e fraca em superfície ($R = 0,25$) e negativa e fraca no fundo ($R = -0,26$) (Fig. 4.60b).

Figura 4.60. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função da salinidade nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A correlação do chumbo dissolvido com o teor de fósforo dissolvido, durante o outono, foi positiva e moderada em superfície ($R = 0,59$) e positiva e fraca ($R = 0,34$) no fundo (Fig. 4.61a). Durante a primavera, a correlação foi positiva e moderada em superfície ($R = 0,33$) e fundo ($R = 0,35$) (Fig. 4.61b).

Figura 4.61. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de fosfato inorgânico reativo dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A correlação do teor de chumbo dissolvido com a concentração de silicato, durante o outono, foi negativa e fraca em superfície ($R = -0,33$) positiva e fraca ($R = 0,33$) no fundo (Fig. 4.62a). Durante a primavera, a correlação foi positiva e forte em superfície ($R = 0,86$) e fundo ($R = 0,80$) (Fig. 4.62b).

Figura 4.62. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de silicato inorgânico dissolvido nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

A variação do teor de chumbo dissolvido em função da quantidade de material em suspensão, durante o outono, apresentou correlação negativa e moderada em superfície ($R = -0,49$) e negativa e bem fraca, quase inexistente, no fundo ($R = -0,08$) (Fig. 4.63a). Durante a primavera, a correlação positiva e bem fraca em superfície ($R = 0,29$) e negativa e bem fraca, quase inexistente, no fundo ($R = -0,06$) (Fig. 4.63b).

Figura 4.63. Distribuição das concentrações de chumbo dissolvido em função do teor de material em suspensão nas estações temporais de Iguape: no outono de 2007 (a) e primavera de 2007 (b). Dados de superfície (losango cheio), fundo (losango vazado).

4.3.4 Análises estatísticas.

O comportamento temporal, em Iguape, dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos, durante o outono e primavera de 2007, foi diferenciado através de uma análise dos componentes principais (PCA) gerada através de dados unificados de superfície e fundo, e normalizados por $\log (X + 1)$, para cada um dos dois períodos de estudo.

Para os dados de outono, os dois fatores principais apresentaram correspondência a uma porcentagem de variância de 53,78%, sendo 30,74% para o primeiro e 23,04% para o segundo. Na primavera, os dois fatores principais apresentaram correspondência de porcentagem de variância de 43,50%, com 24,18% para o primeiro e 19,32% para o segundo. Os dados das coordenadas obtidas dos dois fatores principais para os parâmetros estão apresentados na tabela 4.17.

Tabela 4.17. Análise dos componentes principais (PCA) com a porcentagem de variância e coordenadas de correlação dos dois fatores principais para os parâmetros da água de fundo das estações fixas de Iguape, durante o outono e primavera de 2007 normalizados por $\log(X + 1)$.

Parâmetro	Sigla	Outono 2007		Primavera 2007	
		Fator 1 30,74 %	Fator 2 23,04 %	Fator 1 24,18 %	Fator 2 19,32 %
Temperatura	T	0,741	0,082	-0,026	-0,071
Salinidade	S	0,245	0,747	0,356	-0,645
O.D.	OD	0,378	-0,573	0,290	-0,615
pH	pH	0,254	0,889	-0,046	0,449
Fosfato	P	0,456	-0,095	-0,318	-0,571
Silicato	Si	-0,501	-0,639	-0,438	-0,395
MES	MES	0,691	-0,044	-0,604	0,359
MO	MO	-0,725	-0,187	0,262	-0,608
Zinco	Zn	0,644	-0,423	-0,829	-0,161
Cádmio	Cd	0,674	-0,262	-0,673	-0,315
Chumbo	Pb	0,483	-0,384	-0,762	-0,136

A representação gráfica do PCA para os dados hidrológicos e hidroquímicos mostrou um comportamento semelhante dos três metais traço em estudo, diferentemente do encontrado em Cananéia, onde foi encontrada uma diferenciação entre o zinco e os outros dois metais. Em Iguape, nota-se, ainda, uma maior associação dos metais traço com o fosfato, em ambos os períodos de estudo, e com o silicato, durante a primavera (Fig. 4.64).

Figura 4.64. Representação gráfica da análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros da água de fundo e superfície unificados das estações fixas em Iguape. Durante o outono (a) e primavera (b) de 2007.

5. CONCLUSÃO

A metodologia eletroanalítica foi utilizada com sucesso na determinação dos teores de zinco, cádmio e chumbo dissolvidos nas amostras obtidas para este trabalho com uma série de vantagens sobre outras metodologias comumente empregadas, destacando a eliminação da fase de pré-concentração, permitindo o emprego de pequenos volumes na análise. A técnica utilizada envolveu a voltametria por redissolução anódica que, por não ser destrutiva à amostra, permitiu que a padronização fosse feita por adição de padrão. Desta forma, o processo de padronização foi feito para cada amostra, minimizando o efeito de uma matriz tão complexa e variada como é a água estuarina, permitindo, ainda, a análise simultânea dos três metais. Como toda análise de traços, recomenda-se o cuidado nas operações de laboratório.

Os dois sistemas estuarinos estudados apresentaram condições tróficas bastante distintas. O setor sul, em Cananéia, apresentou características típicas de ambiente estuarino, com misturas de água salobra e marinha. Os teores encontrados de oxigênio dissolvido e dos nutrientes estudados, fosfato e silicato, apontaram para um ambiente bastante preservado da influência antrópica. O sistema de Iguape apresentou características predominantemente fluviais, devido à presença do Valo Grande possibilitando o grande afluxo de água doce. Neste setor a pressão antrópica foi marcante, registrada pelos baixos valores de salinidade e altos valores de fosfato e silicato. Estes parâmetros indicaram um ambiente fortemente alterado, onde as variações hidroquímicas inerentes ao efeito da maré são menos significativas do que o observado em Cananéia.

As concentrações dos metais dissolvidos analisados neste estudo encontraram-se, sempre, abaixo dos limites propostos pela legislação brasileira (CONANA) e norte-americana (EPAUSA), e mostraram-se semelhantes àquelas encontradas, por outros autores, em regiões estuarinas consideradas não impactadas. Somente os teores de chumbo dissolvido estiveram um pouco elevados em relação aos demais estudos, porém mais baixos do que os encontrados em regiões consideradas impactadas. Este comportamento revela a provável influência dos resíduos da mineração que ocorreu de forma intensa no Vale do Ribeira, mostrando que a dinâmica deste elemento deve permanecer monitorada.

De um modo geral, o perfil da distribuição espacial das concentrações de zinco, cádmio e chumbo dissolvidos, apresentaram tendência de aumento em direção ao setor norte, onde está localizada a cidade de Iguape, e os valores mais altos foram obtidos dentro da desembocadura do Valo Grande, demonstrando o aporte destes metais por esta via. De um modo geral, as concentrações dos metais estiveram mais altas nas amostras de fundo do que em superfície, sugerindo associação destes com o sedimento de fundo.

Foi observada uma tendência de maiores concentrações dos metais, menos notável, porém presente, para o chumbo dissolvido, durante o outono nas duas regiões estudadas. A maior incidência de precipitação úmida nesta estação sazonal pode ter contribuído com a lixiviação do metal. Esta tendência pode ter sido atenuada, na primavera, em decorrência de uma série de frentes frias que ocorreram de forma atípica, provocando aumento na precipitação, aproximando-se da encontrada durante o outono.

A influência dos movimentos de maré foi notada de forma mais intensa setor sul, em Cananéia, onde foi observada a influência da água salina alternada com água interna. Nesta região, a entrada de água mais salina, durante os eventos de maré enchente, parece ser responsável pela diminuição dos teores de fosfato e maior remobilização e disponibilização dos teores dos metais dissolvidos estudados, sobretudo o chumbo, para a coluna de água. No setor norte, em Iguape, apesar de mais sutil, em termos de variação de salinidade, a variação da maré também foi acompanhada por pequenas variações nos demais parâmetros.

Cananéia apresentou-se como uma região mais preservada da influência antrópica, com condições tróficas comumente encontradas em regiões estuarinas preservadas. Apesar disto, nota-se uma importante influência do aporte fluvial através do canal Valo Grande, observada principalmente nos valores de salinidade, fosfato e silicato dissolvidos, quando são comparados aos dados de estudos pretéritos à sua abertura. Os efeitos destas modificações, observadas no setor norte, podem atingir o setor sul.

A influência da descarga de água doce através do Valo Grande pôde ser sentida em todos os pontos de amostragem, tanto espacial como temporal, dentro do setor norte do sistema, em Iguape. A baixa salinidade, altos teores de fosfato e silicato dissolvido e

os maiores teores dos metais traço estudados indicam uma maior pressão antrópica sofrida no norte do complexo estuarino lagunar de Cananéia-Iguape.

Os metais são importantes agentes que sinalizam as modificações locais e remotas, através de sua exportação para o sul e para a plataforma. O acompanhamento dos seus teores e sua dinâmica em seus ciclos biogeoquímicos nesta região que, em parte ainda é tida como um santuário para diversas espécies acomodando uma grande biodiversidade (principalmente no setor sul) e em outro extremo, sofre tantas modificações provocadas pela pressão antrópica, com alteração de muitas características ambientais e, por consequência, bióticas (setor norte) deve ser mantido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, V. M. de C., 2005. Variação Espacial e Temporal das Características Biogeoquímicas do Fósforo e do Chumbo e Transporte de Propriedades no Sistema Estuarino de Santos/S. Vicente e na Porção Sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 243p
- ALMEIDA, A.; CUNHA, A.; FERNANDES, S.; SOBRAL & P. ALCÂNTARA, F., 2007. Copper effects on bacterial activity of estuarine silty sediments. *Estuar. Coast.Shelf Sci.* :1-10.
- AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M., 1983. Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin. Brest: CNEXO (Centre National pour l'Exploitation des Océans).
- AZEVEDO, J. S., 2008. Biomarcadores de Contaminação Ambiental em *Cathorops spixii* nos Estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, São Paulo, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 219p
- BARRERA-ALBA, J.J., GIANESELLA, S.M.F., MOSER, G.A.O. & SALDANHA-CORRÊA, F.M.P., 2009. Influence of allochthonous organic matter on bacterioplankton biomass and activity in a eutrophic, sub-tropical estuary. *Estuar. Coast. Shelf. S.* 82(2009):84-94.
- BENEDETTI, M.; MARTUCCIO, G.; FATTORINI, D.; CANAPA, A.; BARUCCA, M.; NIGRO, M. & REGOLI, F. 2007., Oxidative and Modulatory Effects of Trace Metals on Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic fish *Trematomus bernacchii*, *Aquatic Toxicology* 85(2007):167-175.
- BERBEL, G. B. B., 2008. Estudo de fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do

- Almirantado (região Antártica) considerando suas relações biogeoquímicas. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico 283p.
- BÉRGAMO, A. L., 2000. Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, Sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé. Dissertação de Mestrado, IO/USP, 214p.
- BERNARDES, M. E. C. 2001. Circulação estacionária e Estratificação de sal em Canais estuarinos Parcialmente Misturados: Simulação com Modelos Analíticos. Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico, vol 1: 1-214 p.
- BIANCHI, T. S., 2006 Biogeochemistry of Estuaries, Oxford University Press.
- BONETTI FILHO, J., 1995. Transporte de sedimentos por suspensão nas proximidades da Barra de Cananéia (SP). Dissertação de Mestrado do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), São Paulo. 2vols. 260 p.
- BRAGA, E. S., 1995. Nutrientes e Produção Primária em dois Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, vol.1:1-196p, vol.2:137p
- BRAGA, E. S., 2002. Bioquímica Marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos, 2º ed, Fundespa, 108 p.
- BRASIL, E. C.; OEIRAS, A. H. L.; MENEZES, A. J. E. A. de & VELOSO, C. A. C. 2000. Desenvolvimento e produção de frutos de bananeira em resposta à adubação nitrogenada e potássica. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.35, p.2407-2414
- BRULAND, K. W., 1983. Trace elements in seawater. Chem. Oceanogr. 8:157-220.
- CARAPUÇA, H. M.; MONTERROSO, S. C. C.; ROCHA, L. S. & DUARTE, A. C., 2004. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using

optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media, *Talanta*, 64:566-569.

CAZZOLI Y GOYA, S. & TESSLER, M. G., 2000. Variações morfológicas espaço-temporais entre as praias de Cibratel e Itanhaém-Suarão, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 48 (2): 151-156 p.

CETEC, 2000. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Relatório Zero). Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação.

CETESB, 2000. Avaliação da Qualidade do Rio Ribeira de Iguape e Afluentes, CETESB, São Paulo, Brasil

CETESB, 2002. Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. 272p.

CETESB, 2005. Qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo: Relatório Técnico – Balneabilidade das Praias, 2004. 334p.

CETESB, 2007. Relatório de qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo – 2006. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 327p.

CHICOUREL, E. L.; TENUTA-FILHO, A.; SAKUMA, A. M.; ZENEBON, O. & AMORIN, A. R., 1995. Mercúrio em pescado comercializado em São Paulo – SP. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 15(2):144-149.

CHIFFOLEAU, J. F.; COSSA, D. & AUGER, I. T., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.* 47(2):145-158

- CHIOZZINI, V. G., MALUF, J. C. C., TORRES, J. L. R. & BRAGA, E. S., 2006. Variabilidade sazonal (inverno-verão) das espécies químicas de nitrogênio no complexo estuarino-lagunar de Cananéia – SP. Livro de Resumos, CD Rom. III Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- CONAMA, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) – resolução 357 de 15 de março de 2005.23p.
- COTRIM, M. E. B., 2006. Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 250p.
- CPTEC, 2007. Síntese sinótica do mês de outubro de 2007 Disponível em <http://www.cptec.inpe.br/cgi-bin/webpub/noticia.cgi?7613>
- CUNHA-LIGNON, M., 2005. Ecologia de manguezais: desenvolvimento espaço-temporal no sistema costeiro Cananéia-Iguape, São Paulo, Brasil. Tese de Doutorado do do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), São Paulo. 178 p.
- EWERS, U. & SCHLIPKÖTER, H., 1991. Lead. *In* MERIAN, E., Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. VHC Verlagsgesellschaft, p. 971-1014.
- EYSINK, G. G. J., PÁDUA, H. B., PIVA-BERTOLETTI, A. E., MARTINS, M. C. & PEREIRA, D. N., 1988. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. Ambiente: Rev. CETESB de Tecnol., São Paulo, Brasil, 2(1),6-13.

- FIGUEIREDO, B. R.; CUNHA, F. G.; PAOLIELO, M. M. B.; CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. & ENZWEILER, J., 2003. Environment and human exposure to lead, cadmium and arsenic in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. In: International Symposium on Environmental Geochemistry, 6th, Edinburgh, Scotland, Book of Abstracts, p: 49.
- FISCHER, E. & VAN DEN BERG, C. M. G., 1999. Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. *Anal. Chim. Acta.* 385:273-280.
- FOFONOFF, P. & MILLARD, R. C. Jr., 1983. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *Unesco Tech. Pap. in Mar. Sci.*, No. 44, 53p.
- GEOBRÁS, 1966. Complexo Valo Grande – Mar Pequeno – Rio Ribeira de Iguape. Relatório para o serviço do Vale do Ribeira – DAEE, São Paulo, 2 vols.
- GOYER, R. A. & CHERIAN, M. G., 1995. Toxicology of Metals – biochemical aspects. New York, Springer-Verlag. p.229-266.
- GRASSHOFF, K.; KREMLING, K. & EHRHARDT, M., 1983. Determination of trace elements in: *Methods of Seawater Analysis*. 3^a ed. Weinheim. Willey-Vch Verlag, p.253-263.
- HENKIN, R. I., APGAR, J., COLE, J. F., COLEMAN, J. E., COTTERILL, C. H., FLEISHER, M.; GOYER, R. A.; GREIFER, B.; KNEZEK, B. D.; MUSHAK, P.; PISCATOR, M.; STILLINGS, B. R.; TAYLOR, J. K. & WOLFE, D. A. 1979. *in: Zinc*, pp. 123-172. University Park Press, Baltimore, Maryland.
- HIGGING, I. J. & BURNS, R. G., 1975. The chemistry and microbiology of pollution. Academic Press. 256 p.

- IBGE, 2005. Perfil dos municípios brasileiros: meio ambiente – 2002. Brasília, MMA, IBGE, Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. 382p. (www.mma.gov.br).
- JIANN, K. T. & WEN, L. S., 2009. Intra-annual variability of distribution patterns and fluxes of dissolved trace metals in a subtropical estuary (Danshuei River, Taiwan). *J.Mar,Sys.* 75(1-2) p:87-99.
- KATO, K., 1966. Chemical Investigations on the Hydrographical System of Cananéia Lagoon. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, 15(1)p:1-12.
- KUNIYOSHI, L. S.; OLIVEIRA, E. N.; CHIOZZINI, V. G.; CURCHO, M.; FÁVARO, D. I. T. & BRAGA, E. S., 2008. Avaliação da concentração de zinco (Zn), Cobalto (Co), Cromo (Cr) e Arsênio (As) em tecido muscular de exemplares da ictiofauna da Baía de Santos, coletadas no Inverno de 2006 – São Paulo, Brasil. Resumos do IV Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo. Brasil.
- LEE, J. G. & MOREL, F. M. M., 1995. Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 127:305-309.
- LOCATELLI, C. & TORSI, G., 2000. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchemical Journal*. 65:293-303.
- MACHADO, L. B., 1952. Pesquisas físicas e químicas do sistema hidrográfico da região lagunar de Cananéia. II. Águas de junção. Estudos iniciais das águas comuns da região da Ilha da Casca. Nota preliminar sobre as águas na junção do Canal de Arapira e Baía do Trapandé. *Boletim do Instituto Oceanográfico/USP*, 3(1/2): 55-75.

- MAGALHÃES, C.; COSTA, J.; TEIXEIRA, C. & BORDALO, A. A., 2007. Impact of trace metals on denitrification in estuarine sediments of the Douro River estuary, Portugal. *Mar. Chem.*
- MARECEK, V.; JÄNCHENOVÁ, H.; SAMEC, Z. & BREZNA, M., 1986. Voltammetric determination of nitrate, perchlorate and iodide at a hanging electrolyte drop electrode. *Anal. Chim. Acta.* 185:359.
- MARTIN, J. M.; GUAN, D. M.; ELBAZPOULICHET, F.; THOMAS, A. J. & GORDEEV, V. V., 1993. Preliminary Assessment of the Distributions of Some Trace-Elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a Pristine Aquatic Environment - the Lena River Estuary (Russia), *Mar. Chem.* v. 43(1-4) p: 185-199
- MINIUSSI, I. C., 1959. Propagação da onda de mare em torno da Ilha de Cananéia – Contribuições avulsas do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, *Oceanografia Física* nº 2.
- MIRANDA, L.B.; CASTRO, B. M. & KJERFVE, B., 2002. Princípios de Oceanografia Física de Estuários. Edusp. p:27-31.
- MIRANDA, L. B. de; MESQUITA, A. R. & FRANÇA, C. A. S., 1995. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: condições de dezembro de 1991. *Bol. Inst. Oceangr.*, São Paulo, v.43, no.2, p.153-164.
- MISHIMA, M.; YAMANAKA, N.; PEREIRA, O. M.; SOARES, F.C.; SINQUE, C.; AKABOSHI, S. & JACOBSEN, O., 1985. Hidrografia do Complexo Estuarini-Lagunar de Cananéia (25° S; 048° W) São Paulo, Brasil. I Salinidade e Temperatura (1973 a 180). *Bolm. Inst. De Pesca*, 12(3):109-121.
- MIYAO, S. Y., 1977. Contribuição ao estudo da Oceanografia Física da região de Cananéia Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico, vol 1: 87p.

- MIYAO, S. Y.; NISHIHARA, L.; SARTI, C.C. 1986. Características físicas e químicas do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. Boletim do Instituto Oceanográfico, São Paulo, v.34 p2:3-36
- MIYAO, S. Y. & HARARI, J., 1989. Estudo preliminar da maré e das correntes de maré da região estuarina de Cananéia (25° S – 48° W). Boletim do Instituto Oceanográfico/USP, 37(2): 107-123.
- MORAES, R. P., 1997. Transporte de Chumbo e Metais Associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Unicamp, Campinas.
- O'LEARY, A. I., 1920. Barra do Una do Prelado à fronteira do Estado do Paraná. Relatório in Comissão Geográfica e Geológica do Estado de São Paulo, Exploração do Litoral – 2º seção – 3ª parte, p. 9-13, São Paulo.
- OSHNESORGE, F. K. & WILHELM, M., 1991. Zinc. In MERIAN, E., Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. VHC Verlagsgesellschaft, p. 1313-1314
- PISETTA, M., 2006. Transporte de Sedimentos por Suspensão na Região Estuarina-Lagunar de Cananéia-Iguape – SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 243p
- PISETTA, M.; BARCELLOS, R. L.; RODRIGUES, M.; MIRANDA, J. A. de & FURTADO, V. V., 2004. Modelo digital de terreno e base batimétrica do canal artificial do Valo Grande – Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape – SP. Resumos do Congresso Brasileiro de Oceanografia, UNIVALI, Itajaí, pp.256.
- POOLE, H. H. & ATKINS, W. R. G., 1929. Photo-Electric measurements of submarine illumination through-out the year. J. mar. boil. Ass. U.K. 16, 297-324.

- SCHAEFER-NOVELLIY, Y.; MESQUITA H. D. S. L. & CINTRON-MOLERO, G., 1990 The Cananéia Lagoon Estuarine System, São Paulo, Brazil. *Estuaries* V13 (2): 193-203.
- SILVA, J. F., 1989. Dados climatológicos de Cananéia e Ubatuba (Estado de São Paulo). *Boletim Climatológico do Instituto Oceanográfico - USP*, (6): 1-21 p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. N. & HOLLER, F. J., 1996. *Voltammetry* in: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed. Saunders College Publishing. p:460-496.
- STOEPPLE, M., 1991. Cadmium. In MERIAN, E., *Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VHC Verlagsgesellschaft, p. 803-851
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R., 1968. A manual for sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, 167.
- SUGUIO, K. & TESSLER, M. G., 1992. Depósitos quaternários de planície costeira de Cananéia-Iguape (SP). *Publicação Especial do Instituto Oceanográfico/USP*, (9): 1-33.
- TESSLER, M. G., 1982. Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo. *Dissertação de Mestrado, IOUSP*, 2 vols., 170p.
- TESSLER, G. M.; SUGUIO, K. & ROBILOTTA, P. R., 1987. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimento pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. *Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia*, v.2, São Paulo, 255-263.
- TOMMASI, L. R., 1984. Projeto Valo Grande. *Relatório Parcial para o Secretário de Estado de Obras e Meio Ambiente*. 30p.
- U.S. EPA, 1986. *Quality Criteria for Water*. Office of Water and Hazardous Materials Washington, D.C. Pub. No. EPA 440/5-86-001.

- VOET, D. & VOET, J. 1990. Amino Acid Metabolism in: Biochemistry, John Wiley & Sons. p:701-702, 762.
- WANG, C. Y.; WANG, X. L.; WANG, B. D.; ZHANG, C. S.; SHI, X. Y. & ZHU, C. J., 2008. Temporal and spatial distribution of dissolved copper, lead, zinc and cadmium in the Changjiang Estuary and its adjacent waters. *Acta Oceanologica Sinica*, v.27(4) p.:73-82
- WAELES, M.; RISO, R. D. & LE CORRE, P., 2005. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penze estuary, NW France. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v.65(1-2) p:143-152
- WINKLER, L.W. 1888. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21:2843-2855. *in* GRASSHOFF, K.; KREMLING, K. & EHRHARDT, M., 1983. Determination of trace elements in: *Methods of Seawater Analysis*. 3^a ed. Weinheim. Willey-Vch Verlag, p.61-72.
- ZWOLSMAN, J. J. G., VANECK, B. T. M. & VANDERWEIJDEN, C. H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. v.61 (8). p.: 1635-1652.

REFERÊNCIAS CARTOGRÁFICAS

National Geophysical Data Center, disponível em <http://www.ngdc.noaa.gov/ngdc.html>

APÊNDICE-I

CONFIABILIDADE ANALÍTICA

Para obtenção dos parâmetros de desempenho da metodologia eletroanalítica de quantificação dos teores de zinco, cádmio e chumbo em água costeira e estuarina, foram realizadas 6 determinações consecutivas de amostras certificadas, sob condições analíticas rigorosamente iguais às usadas durante o procedimento de análise das amostras obtidas em campo (Tab. I).

As amostras certificadas usadas foram a SLEW-3, *Estuarine Water Reference Material for Trace Metals* (Água Estuarina de Referência para Metais Traço) e a CASS-4, *Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals* (Água Costeira de Referência para Metais Traço) e obtidas pelo National Research Council of Canada.

A exatidão foi baseada na comparação do valor médio das 6 determinações de cada metal traço com os valores estabelecidos para os mesmos nas amostras certificadas através de pelo menos duas metodologias diferentes, com incertezas apresentadas em intervalo de confiança de 95 %.

Para a amostra certificada de água estuarina (SLEW-3), as 6 determinações sucessivas do zinco dissolvido apresentaram precisão de 15,2 % ($0,033 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 7,1 % superior ao valor esperado. A repetibilidade obtida foi de $0,093 \mu\text{g L}^{-1}$ com 95 % de confiança. Para o cádmio dissolvido, a precisão obtida foi de 11,3 % ($0,006 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 12,8 % superior ao valor esperado. A repetibilidade obtida para cádmio foi de $0,017 \mu\text{g L}^{-1}$ com 95 % de confiança. As determinações sucessivas do chumbo dissolvido nesta amostra certificada apresentaram precisão de 18,0 % ($0,002 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 14,8 % superior ao valor esperado. A repetibilidade obtida para o chumbo foi de $0,006 \mu\text{g L}^{-1}$, com 95 % de confiança.

Para a amostra certificada de água costeira (CASS-4), as 6 determinações sucessivas do zinco dissolvido apresentaram precisão de 15,5 % ($0,052 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 5,4 % superior ao valor esperado. A repetibilidade obtida foi de $0,147 \mu\text{g L}^{-1}$, com 95 % de confiança. Para o cádmio dissolvido, a precisão obtida foi de 22,4 % ($0,007 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 12,8 % superior ao esperado. A repetibilidade obtida foi de $0,020 \mu\text{g L}^{-1}$, com 95 % de confiança. Para o chumbo dissolvido, a precisão obtida foi de 15,5 % ($0,002 \mu\text{g L}^{-1}$), com exatidão de 15,1 % superior ao valor esperado.

Os valores de precisão obtidos estão próximos aos encontrados nos certificados dos dois tipos de amostras padrão. As determinações do cádmio forneceram valores um pouco mais altos, porém dentro do aceitável para este tipo de análise e os outros dois metais, valores ligeiramente menores. Estes dados sugerem que a interferência de erros randômicos não está comprometendo a qualidade da análise.

A exatidão obtida para todos os três metais em estudo, em comparação com os valores certificados, mostra uma tendência de superestimativa dos teores dos mesmos, de forma semelhante nos tipos de amostra certificada, menor para o zinco dissolvido, intermediária para o cádmio e maior para o chumbo. Mesmo aceitáveis para este tipo de análise, estes dados sugerem a presença de erro sistemático no processo de análise. Suspeita-se que o incremento destes valores pode estar associado às dificuldades técnicas de preparo e limpeza da frascaria e da presença de contaminantes nos reagentes utilizados, apesar do seu alto grau de pureza.

Tabela I. Resultados obtidos das determinações em replicata das amostras de água padrão SLEW-3 e CASS-4.

DETERMINAÇÃO EM REPLICATA (n=6) DAS AMOSTRAS CERTIFICADAS													
	Água Padrão			Determinações						Média n=6	Desvio Padrão		Exatidão
	SLEW-3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)			1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6 ($\mu\text{g L}^{-1}$)		($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	
Zn ²⁺	0,201	±	0,037	0,227	0,242	0,165	0,242	0,184	0,232	0,215	0,033	15,2	7,1
Cd ²⁺	0,048	±	0,004	0,057	0,060	0,045	0,060	0,054	0,049	0,054	0,006	11,3	12,8
Pb ²⁺	0,0090	±	0,0014	0,010	0,012	0,008	0,010	0,013	0,009	0,010	0,002	18,0	14,8

	Água Padrão			Determinações						Média n=6	Desvio Padrão		Exatidão
	CASS-4 ($\mu\text{g L}^{-1}$)			1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6 ($\mu\text{g L}^{-1}$)		($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%)	
Zn ²⁺	0,381	±	0,057	0,436	0,441	0,345	0,425	0,436	0,326	0,402	0,052	12,9	5,4
Cd ²⁺	0,026	±	0,003	0,020	0,033	0,035	0,034	0,032	0,022	0,029	0,007	22,4	12,8
Pb ²⁺	0,0098	±	0,0036	0,010	0,009	0,012	0,011	0,013	0,013	0,011	0,002	15,5	15,1